

# Mikrovalno sinteriranje porozne aluminijske oksidne keramike koja sadrži otpadni grafit

---

**Medved, Marin**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2023**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:235:630392>

*Rights / Prava:* [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-09-27**

*Repository / Repozitorij:*

[Repository of Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

# DIPLOMSKI RAD

**Marin Medved**

Zagreb, 2023. godina.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

# DIPLOMSKI RAD

Mentori:

Prof. dr. sc. Lidija Ćurković

Student:

Marin Medved

Zagreb, 2023. godina.

Izjavljujem da sam ovaj rad izradio samostalno koristeći znanja stečena tijekom studija i navedenu literaturu.

Zahvaljujem se prof. dr. sc. Lidiji Ćurković i Ivani Gabelici, mag. appl. chem. na ukazanom povjerenju, uloženom vremenu i trudu te iznimnoj suradnji tijekom izrade diplomskog rada.

Ovaj rad je izrađen na Zavodu za materijale Fakulteta strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu uz suradnju s Fakultetom kemijskog inženjerstva i tehnologije za analizu mikrostrukture.

Zahvaljujem se svojoj obitelji, prijateljima i djevojci na podršci tijekom cijelog studija. Hvala vam što ste vjerovali u mene, motivirali me i bili tu za mene, bez vas moj put ne bi bio isti.

Marin Medved



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite  
Povjerenstvo za diplomske ispite studija strojarstva za smjerove:  
Proizvodno inženjerstvo, inženjerstvo materijala, industrijsko inženjerstvo i menadžment,  
mehatronika i robotika, autonomni sustavi i računalna inteligencija

Sveučilište u Zagrebu	
Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum	Prilog
Klasa: 602 - 04 / 23 - 6 / 1	
Ur.broj: 15 - 23 -	

## DIPLOMSKI ZADATAK

Student: **Marin Medved** JMBAG: 0035212284

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Mikrovalno sinteriranje porozne aluminijeve oksidne keramike koja sadrži otpadni grafit**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Microwave sintering of alumina ceramics which contain waste graphite**

Opis zadatka:

Za sinteriranje keramičkih materijala koriste se konvencionalni postupci sinteriranja u visokotemperaturnim električnim i plinskim pećima te nekonvencionalni postupci sinteriranja kao što su dvostupanjsko sinteriranje, sinteriranje u električnom luku i mikrovalno sinteriranje. U fazi sinteriranja, sirovac se zagrijava do određene temperature kako bi se formirala željena mikrostruktura.

U radu je potrebno:

- ispitati mogućnost uporabe dodatka otpadnoga grafita za pripremu porozne  $Al_2O_3$  keramike lijevanjem suspenzije (engl. slip casting) u gipsani kalup
- pripremiti 60 %-tne vodene  $Al_2O_3$  suspenzije s masenim udjelom 0, 1, 5 i 10 % otpadnoga grafita i uz dodatak odgovarajućih aditiva (disperzanta i veziva)
- u gipsanom kalupu oblikovati sirovce koji sadrže 0, 1, 5 i 10 % otpadnoga grafita
- sirovce sinterirati u mikrovalnoj peći pri temperaturi od 1600 °C
- sinteriranim uzorcima pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM) analizirati mikrostrukturu te odrediti gubitak mase, gustoću, poroznost i skupljanje
- analizirati rezultate i dati zaključak.

U radu je potrebno navesti korištenu literaturu i eventualno dobivenu pomoć.

Zadatak zadan:

Datum predaje rada:

Predviđeni datumi obrane:

4. svibnja 2023.

6. srpnja 2023.

17. – 21. srpnja 2023.

Zadatak zadao:

Prof. dr. sc. Lidija Čurković

Predsjednik Povjerenstva:

Prof. dr. sc. Ilica Garašić

## SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. TEHNIČKA KERAMIKA .....	2
2.1. Svojstva i primjena tehničke keramike .....	3
2.2. Podjela tehničke keramike prema kemijskom sastavu.....	4
2.2.1. Silikatna keramika .....	4
2.2.2. Neoksidna keramika.....	4
2.2.3. Oksidna keramika .....	4
Aluminijev oksid ( $Al_2O_3$ ).....	5
3. PROIZVODNJA TEHNIČKE KERAMIKE.....	8
Metoda žrtvene faze .....	12
4. SINTERIRANJE.....	14
4.1. Definicija, svojstva i podjele sinteriranja.....	14
4.1.1. Mokro sinteriranje.....	16
4.1.2. Suho sinteriranje .....	16
5. NEKONVENCIONALNI POSTUPCI SINTERIRANJA.....	17
5.1. Dvostupanjsko sinteriranje.....	17
5.1.1. Dvostupanjsko sinteriranje s toplinskom predobradom na nižoj temperaturi ....	17
5.1.2. Dvostupanjsko sinteriranje s višom temperaturom sinteriranja u prvoj fazi .....	18
5.2. Sinteriranje iskrenjem plazme.....	19
6. MIKROVALNO SINTERIRANJE .....	21
7. EKSPERIMENTALNI DIO .....	27
7.1. Priprema suspenzija .....	27
7.2. Reološka ispitivanja .....	30
7.3. Lijevanje suspenzija i obrada sirovaca.....	31
7.4. Mikrovalno sinteriranje.....	32
7.5. Analiza mikrostrukture uzoraka.....	33
7.6. Određivanje i izračun promjene gustoće, poroznosti i skupljanja sinteriranih uzoraka	
33	
8. REZULTATI MJERENJA .....	36
8.1. Rezultati reoloških mjerenja .....	36
8.2. Analiza mikrostrukture .....	37
8.3. Analiza promjene gustoće, poroznosti i skupljanja sinteriranih uzoraka.....	42
9. ZAKLJUČAK.....	46

## POPIS SLIKA

Slika 1.	Nastavci reznog alata od tehničke keramike [2] .....	3
Slika 2.	Shematski prikaz heksagonalne rešetke $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - korunda [7] .....	6
Slika 3.	Shematski prikaz faza proizvodnje tehničke keramike [1,5] .....	8
Slika 4.	Shematski prikaz lijevanja suspenzija po fazama [10].....	9
Slika 5.	Presjek katalizatora automobila [15].....	11
Slika 6.	Shematski prikaz metode žrtvene faze [17] .....	12
Slika 7.	Faze sinteriranja [19].....	14
Slika 8.	Režim dvostupanjskog sinteriranja s toplinskom predobradom na nižoj temperaturi [23].....	18
Slika 9.	Režim dvostupanjskog sinteriranja s višom temperaturom sinteriranja u prvoj fazi [23] .....	19
Slika 10.	Shematski prikaz sklopa za sinteriranje iskrenjem plazme [26] .....	20
Slika 11.	Interakcija mikrovalova.....	21
Slika 12.	Shematski prikaz mikrovalne peći za sinteriranje keramike s dodatkom grijača [28] .....	23
Slika 13.	Usporedba mikrovalnog i konvencionalnim sinteriranja $\text{BaTiO}_3$ pri 1000 °C [31] .....	24
Slika 14.	Ovisnost relativne gustoće (RD) o temperaturi sinteriranja peleta $\text{UO}_2$ [30].....	25
Slika 15.	Ovisnost veličine kristalnog zrna o temperaturi sinteriranja peleta $\text{UO}_2$ [30] .....	26
Slika 16.	Dolapix PC 75 .....	28
Slika 17.	Polivinil alkohol (PVA).....	28
Slika 18.	Kuglični mlin PM 100.....	29
Slika 19.	Režim miješanja kugličnim mlinom.....	29
Slika 20.	Rotacijski viskozimetar – Anton Paar ViscoQC 300 .....	30
Slika 21.	Sirovci izvađeni iz gipsanih kalupa nakon sušenja .....	31
Slika 22.	Sirovci nakon obrade brušenjem .....	31
Slika 23.	Hibridna mikrovalna peć .....	32
Slika 24.	Arhimedova vaga Mettler Toledo .....	34
Slika 25.	Analitička vaga Ohaus AP250D.....	34
Slika 26.	Krivulje tečenja 60 %-tnih suspenzija s različitim masenim udjelom otpadnoga grafita (0, 1, 5 i 10 %): ovisnost prividne viskoznosti ( $\eta$ , mPa·s) o brzini smicanja ( $\dot{\gamma}$ , $\text{s}^{-1}$ ).....	36
Slika 27.	SEM snimke prijelomne površine uzorka $\text{Al}_2\text{O}_3$ keramike s dodatkom 0 % grafita sinteriranog u hibridnoj mikrovalnoj peći pri različitom povećanju: (A) 5000× i (B) 10000× .....	38
Slika 28.	SEM snimke prijelomne površine uzorka $\text{Al}_2\text{O}_3$ keramike s dodatkom 1 % grafita sinteriranog u hibridnoj mikrovalnoj peći pri različitom povećanju: (A) 5000 × i (B) 10000 × .....	39
Slika 29.	SEM snimke prijelomne površine uzorka $\text{Al}_2\text{O}_3$ keramike s dodatkom 5 % grafita sinteriranog u hibridnoj mikrovalnoj peći pri različitom povećanju: (A) 5000 × i (B) 10000 × .....	40
Slika 30.	SEM snimke prijelomne površine uzorka $\text{Al}_2\text{O}_3$ keramike s dodatkom 10 % grafita sinteriranog u hibridnoj mikrovalnoj peći pri različitom povećanju: (A) 5000 × i (B) 10000 × .....	41

Slika 31.	Promjena gustoće uzorka $\text{Al}_2\text{O}_3$ keramike nakon mikrovalnog sinteriranja u ovisnosti o različitim masenim udjelima otpadnog grafita .....	43
Slika 32.	Promjena relativne gustoće uzorka $\text{Al}_2\text{O}_3$ keramike nakon mikrovalnog sinteriranja u ovisnosti o različitim masenim udjelima otpadnog grafita .....	43
Slika 33.	Promjena poroznosti uzorka $\text{Al}_2\text{O}_3$ keramike nakon mikrovalnog sinteriranja u ovisnosti o različitim masenim udjelima otpadnog grafita .....	44
Slika 34.	Skupljanje uzorka $\text{Al}_2\text{O}_3$ keramike nakon mikrovalnog sinteriranja u ovisnosti o različitim masenim udjelima otpadnog grafita .....	44
Slika 35.	Gubitak mase uzorka $\text{Al}_2\text{O}_3$ keramike nakon mikrovalnog sinteriranja u ovisnosti o različitim masenim udjelima otpadnog grafita .....	45



## POPIS TABLICA

Tablica 1. Vrijednosti svojstava čiste Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> keramike [4,5].....	7
Tablica 2. Utjecaj poroznosti na svojstva porozne keramike [13 14] .....	10
Tablica 3. Maseni udjeli i mase konstituenata suspenzije.....	28
Tablica 4. Vrijednost prividne dinamičke viskoznosti ( $\eta$ , mPa·s) za odabrane brzine smicanja ( $\gamma$ , s <sup>-1</sup> ) za 60 %-tne Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> suspenzije bez dodatka i s dodatkom otpadnog grafita od 1, 5 i 10 % .....	37
Tablica 5. Rezultati gustoće, relativne gustoće, poroznosti i skupljanja uzoraka Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> keramike s dodatkom 0, 1, 5 i 10 % otpadnog grafita.....	42
Tablica 6. Mase uzoraka Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> keramike prije i nakon mikrovalnog sinteriranja u ovisnosti o različitim masenim udjelima otpadnog grafita .....	45

## POPIS KRATICA

PVC	polivinil klorid
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	aluminijev oksid
TiO <sub>2</sub>	titanijev oksid
CrO <sub>2</sub>	cirkonijev oksid
MgO <sub>2</sub>	magnezijev oksid
α - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	koround
PVA	polivinil alkohol
H <sub>2</sub> O	voda
SEM	skenirajući elektronski mikroskop

## POPIS OZNAKA

Oznaka	Mjerna jedinica	Opis
$A$	g	masa uzorka na zraku
$B$	g	masa uzorka u mediju
$E$	Pa	Youngov modul elastičnosti
$E$	$V \cdot m^{-1}$	magnituda unutarnjeg polja
$f$	Hz	frekvencija
$d$	mm	duljina uzorka
$d$	mm	promjer pora
$m$	kg	masa
$P$	%	poroznost
$P$	W	snaga
$R_m$	$N/mm^2$	vlačna čvrstoća
$R_{mp}$	$N/mm^2$	tlačna čvrstoća
$R.D.$	%	relativna gustoća
$S$	%	skupljanje
$t$	s	vrijeme
$T$	$^{\circ}C$	temperatura
$V$	$m^3$	volumen
$w$	%	maseni udio
$\alpha$	$10^{-6}K^{-1}$	koeficijent toplinskog rastezanja
$\alpha$	-	korekcijski faktor ( $\alpha=0,99985$ )
$\gamma$	$s^{-1}$	brzina smicanja
$\tan\delta$	-	tangens dielektričnog gubitka
$\varepsilon_0$	$F/m$	permitivnost zraka
$\varepsilon_r$	-	relativna permitivnost
$\eta$	Pa·s	viskoznost
$\lambda$	$W/m \cdot K$	toplinska provodnost
$\rho$	$g/cm^3$	gustoća

## SAŽETAK

U ovom radu cilj je bio istražiti mogućnost dobivanja porozne keramike metodom žrtvene faze koristeći otpadni grafit uz sinteriranje uzoraka u hibridnoj mikrovalnoj peći. Otpadni grafit korišten je jer je lako dostupan, izgara na temperaturi nižoj od temperature sinteriranja keramike i ekološki je isplativ. Uzorci su mikrovalno sinterirani jer se radi o nekonvencionalnom postupku koji je sve više u primjeni te su uspoređena svojstva materijala prije i nakon postupka sinteriranja.

Pripremljene su suspenzije koje sadrže 60%  $Al_2O_3$  praha sa različitim masenim udjelima otpadnog grafita od 0, 1, 5 i 10 % te dodatak disperzanta i veziva. Sirovci su dobiveni lijevanjem pripremljenih suspenzija u gipsane kalupe nakon što je suspenzija homogenizirana u planetarnom kugličnom mlinu. Kako bi se usporedila svojstva prije i nakon sinteriranja, sirovcima su izmjerene dimenzije i masa. Uslijedilo je sinteriranje u hibridnoj mikrovalnoj peći na 1600 °C. Sinteriranim uzorcima pomoću pretražnog elektronskog mikroskopa (SEM) analizirana je mikrostruktura, nakon čega su im određeni promjena mase i gustoće, poroznost i skupljanje. Na temelju dobivenih rezultata koji su prikazani u tablicama i na slikama na kraju rada doneseni su zaključci te je utvrđen utjecaj otpadnog grafita na svojstva porozne keramike sinterirane u mikrovalnoj peći.

Ključne riječi: porozna keramika, aluminijev oksid, otpadni grafit, mikrovalno sinteriranje

## **SUMMARY**

In this study, the aim was to investigate the possibility of obtaining porous ceramics using the sacrificial phase method, by using waste graphite and sintering the samples in a hybrid microwave oven. Waste graphite was used because it is readily available, burns at a lower temperature than the ceramic sintering temperature, and is environmentally cost-effective. The samples were microwave-sintered since it is an unconventional process that is increasingly being used, and the material properties before and after the sintering process were compared. Suspensions containing 60 wt.% of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  powder with varying weight percentages of waste graphite (0%, 1%, 5%, and 10%), dispersant, and binder were prepared. The green bodies were obtained by pouring the suspension into plaster molds after homogenization in a planetary ball mill. In order to compare the properties before and after sintering, the dimensions and mass of the green bodies were measured. Subsequently, sintering was performed in a hybrid microwave oven at 1600 °C. The sintered samples were analyzed using a scanning electron microscope (SEM) to examine the microstructure, followed by measurements of mass and density change, porosity, and shrinkage. Based on the obtained results presented in tables and figures at the end of the study, conclusions were drawn regarding the influence of waste graphite on the properties of porous ceramics sintered in a hybrid microwave oven.

Key words: porous ceramics, aluminium oxide, waste graphite, microwave sintering

## 1. UVOD

Porozna aluminij oksidna keramika je materijal koji privlači pažnju u raznim područjima primjena zbog svojih izuzetnih mehaničkih, električnih i kemijskih svojstava. Stvaranje pora pri proizvodnji moguće je pomoću metode žrtvene faze, za što mogu biti korišteni različiti materijali. Ekološka svjesnost podrazumijeva sve strože ekološke zahtjeve pri proizvodnji materijala, za koje jedno od rješenja može biti recikliranje materijala. Otpadni grafit potencijalni je kandidat za primjenu u proizvodnji porozne keramike kao žrtvena faza pomoću koje nastaju pore.

Tradicionalne metode sinteriranja aluminij oksidne keramike često su ograničene u postizanju visoke gustoće i homogenosti materijala, kao i u kontroliranju mikrostrukture. Time se javlja potreba za naprednim odnosno nekonvencionalnim metodama koje nude nova rješenja prilikom dizajniranja svojstava materijala. Jedan od nekonvencionalnih postupaka sinteriranja je mikrovalno sinteriranje u kojem se toplina do materijala prenosi na drugačiji način nego kod konvencionalnih postupaka što daje i drugačija svojstva sinteriranog materijala.

U teorijskom dijelu rada prikazan je pregled literature sa naglaskom na poroznu keramiku, proizvodnju porozne keramike metodom žrtvene faze te na mikrovalno sinteriranje kako bi se lakše razumio eksperimentalni dio. U eksperimentalnom dijelu rada pripremljene su 60 %-tne  $Al_2O_3$  suspenzije bez dodatka grafita i sa 1, 5 i 10 % masenog udjela grafita. Metodom lijevanja keramike dobiveni su sirovci koji su zatim sinterirani u mikrovalnoj peći nakon čega slijedi njihova analiza.

Analizom rezultata cilj je utvrditi utjecaj otpadnog grafita na mikrostrukturu i posljedično na svojstva  $Al_2O_3$  keramike.

## 2. TEHNIČKA KERAMIKA

Tehnička keramika je vrsta materijala s posebnom kombinacijom svojstava koja igra važnu ulogu u suvremenoj tehnologiji i njenom napretku. Što se terminologije tiče, nazivi za tehničku keramiku se razlikuju u različitim dijelovima svijeta. U europskoj literaturi najčešće se koristi naziv „tehnička keramika“ (engl. *technical ceramics*), dok se u Americi uz taj naziv koristi i izraz „napredna keramika“ (engl. *advanced ceramics*) koji se u manjoj mjeri spominje i u europskoj literaturi. Na Dalekom istoku, poput Japana i Kine, uobičajeni naziv je "fina keramika" (engl. *fine ceramics*). Britanci pak koriste izraz „tehnička keramika“ i dalje ga dijele na „funkcionalnu keramiku“ (engl. *functional ceramics*), koja se uglavnom odnosi na elektroničke primjene, te "strukturnu keramiku" (engl. *structural ceramics*), koja se odnosi na komponente koje su izložene mehaničkom opterećenju. U europskoj literaturi javljaju se nazivi „inženjerska keramika“ i „strukturna keramika“, koje su zapravo podskupovi tehničke keramike uz naglasak na primjenu u različitim granama industrije. [1]

Općenito, tehnička keramika mora zadovoljiti stroge zahtjeve svojstava, stoga se teži da ima relativno jednostavnu mikrostrukturu. Dobar razlog za to je taj što je mikrostruktura podložnija kontroli kada je sustav manje složen. Postizanje tih, relativno jednostavnih, mikrostruktura u tehničkoj keramici može biti težak zadatak. Čak i za tradicionalnu keramiku na bazi gline, za koju su tražena svojstva često manje bitna od cijene ili oblika proizvedenog proizvoda, mikrostrukture mogu biti prilično složene. [2]

Uz sve navedeno, tehnička keramika se definira kao vrsta keramike koja se ističe visokom razinom industrijske učinkovitosti koja je ostvariva zbog pažljivo dizajniranih mikrostruktura i iznimne je dimenzijske preciznosti. U proizvodnji tehničke keramike koriste se strogo odabrani materijali s precizno reguliranim kemijskim sastavom, a oblikovanje i pečenje provode se temeljito kontroliranim metodama. Ovaj pristup osigurava visoku kvalitetu i pouzdanost proizvoda koji se koriste u raznim industrijskim sektorima. Tehnička keramika pruža izvrsna mehanička svojstva, otpornost na visoke temperature, električnu izolaciju i kemijsku inertnost, što ju čini neizostavnim materijalom u mnogim zahtjevnim primjenama. [3]

## 2.1. Svojstva i primjena tehničke keramike

Jedna od podjela tehničke keramike je prema traženim svojstvima, što znači da bi finalni proizvod trebao imati izražena [4]:

- toplinska svojstva: postojanost pri visokim temperaturama i temperaturnim promjenama, izolacijska svojstva – izolatori, dijelovi ispušnog sustava, dijelovi grijača, itd.,
- električna svojstva: piezoelektričnost, električna vodljivost ili električna otpornost, dielektričnost – različite elektroničke komponente, magneti, senzori, poluvodiči, itd.,
- mehanička svojstva – visoka čvrstoća, otpornost na trošenje, otpornost na umor materijala – ležajevi, brtve, rezni alat, lopatice motora, itd.,
- kemijska svojstva: kemijska postojanost, otpornost na koroziju – laboratorijska oprema, elektrode, prevlake, spremnici, itd.,
- biološka svojstva: biokompatibilnost – umjetni zubi, kosti, zglobovi, itd.

Najveći nedostatak tehničke keramike je mala žilavost, što ovu vrstu materijala čini vrlo krhkim. Treba napomenuti da se svojstva razlikuju ovisno o sastavu i mikrostrukтури.



Slika 1. Nastavci reznog alata od tehničke keramike [1]



## **2.2. Podjela tehničke keramike prema kemijskom sastavu**

Postoji mnogo podjela tehničke keramike, jedna od njih je prema kemijskom sastavu, prema kojoj se tehnička keramika dijeli na: silikatnu, oksidnu i neoksidnu.

### **2.2.1. Silikatna keramika**

Silikatna keramika je vrsta keramike koju šira populacija ljudi zamisli kada čuje riječ keramika. Radi se o tradicionalnoj keramici, koja primjenu ima u izradi posuđa, keramičkih pločica i sanitarija. Kao što samo ime govori, silikatna keramika je keramika čiji je osnovni element silicij. Silikati su kemijski spojevi na bazi silicija koji se kombinira s drugim elementima poput kisika, kalcija, aluminijska, kalija, natrija i drugih. Proizvodi se manje zahtjevnim procesima i na nižim temperaturama u odnosu na oksidnu i neoksidnu keramiku te je zbog toga i cjenovno pristupačnija i ima široku primjenu u svakodnevnom životu. Velika dostupnost prirodne sirovine također je razlog cjenovne pristupačnosti silikatne keramike. Široku primjenu nalazi u mjernoj i regulacijskoj tehnici, termotehnici, procesnoj tehnici, elektroinstalacijama, vatrostalnim proizvodima, itd. [5]

### **2.2.2. Neoksidna keramika**

Kao što samo ime govori, neoksidna keramika je vrsta tehničke keramike kojoj glavni element nije kisik. Temelji se na neoksidnim spojevima čija su baza najčešće ugljik, dušik i bor. Karakterizira ju visok udio kovalentnih veza zbog čega je prikladna za primjenu u visokotemperaturnim uvjetima. Posjeduje odlična mehanička svojstva (modul elastičnosti, čvrstoću i tvrdoću) te je otporna na trošenje i koroziju. Upravo zbog odlične otpornosti na trošenje i koroziju primjenu nalazi u materijalima za izradu alata, proizvoda za brušenje, toplinskih izolatora, različitih premaza, itd. [5]

### **2.2.3. Oksidna keramika**

Oksidna keramika je najraširenija vrsta tehničke keramike koja se temelji na oksidnim spojevima. Kisik je glavni element oksidnog spoja uz koji se veže metal. Najčešće se radi o jednokomponentnom spoju metalnog oksida. Najpoznatiji predstavnici su [5]:

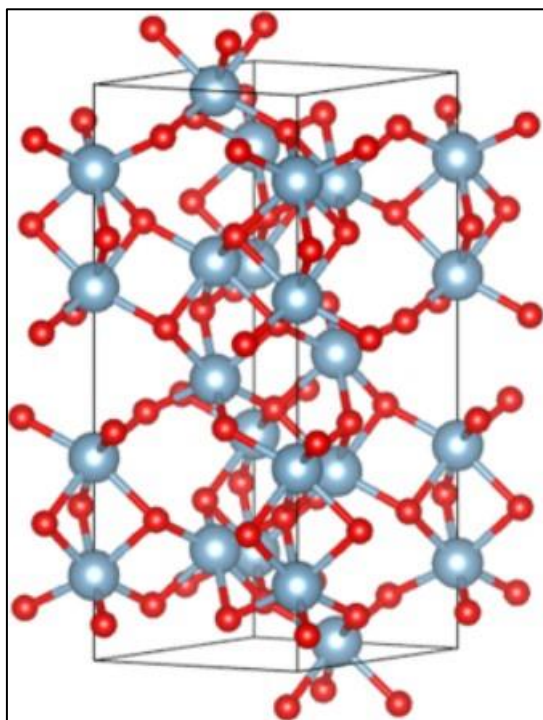
- aluminijev oksid –  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,
- titanijev oksid –  $\text{TiO}_2$ ,
- cirkonijev oksid –  $\text{CrO}_2$ ,
- magnezijev oksid –  $\text{MgO}_2$ .

Oksidnu keramiku karakteriziraju postojanost na visokim temperaturama, odlična mehanička svojstva, otpornost u korozivnim uvjetima i povoljna izolacijska svojstva. Zbog odličnih svojstava nalazi široku primjenu u raznim industrijama poput metalurgije, elektronike, kemije, medicine, prehrambene industrije, građevinarstva i drugih. Proizvodi se pri visokim temperaturama sinteriranja uz pažljivo birane režime kako bi se postigla ujednačena mikrostruktura što rezultira boljim svojstvima. Takvi procesi proizvodnje, gdje su zahtjevi za svojstvima materijala visoki, su u pravilu skuplji, što u konačnici diže cijenu materijala i čini oksidnu keramiku skupljom u odnosu na silikatnu. Uz jednokomponentnu oksidnu keramiku postoje i miješana oksidna keramika koja u kemijskom spoju sadrži dva metala i kompozitna keramika kod koje se npr. aluminijev oksid ojačava cirkonijevim oksidom radi dobivanja boljih svojstava. [5]

Važno je napomenuti da se prilikom pretrage strane literature na temu oksidne keramike pojavljuju izrazi: engl. *alumina*, *zirconia* i *titania*, koji se često pogrešno prevode kao aluminij, cirkonij i titanij. Takvi nazivi zapravo označuju oksidne spojeve aluminijevog, cirkonijevog i titanijevog oksida. [6]

#### *Aluminijev oksid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )*

Najpoznatiji predstavnik oksidne keramike je aluminijev oksid. Najčešći je spoj aluminija, trećeg najrasprostranjenijeg elementa u Zemljinoj kori. Otkriveno je osam metastabilnih polimorfni modifikacija aluminijevog oksida, uz jednu stabilnu modifikaciju  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  koja se naziva korund (Slika 2.). Radi se o najpoznatijem mineralu koji sadrži aluminij, a u prirodi se javlja u različitim strukturama. Korund ima specifičnu kristalnu strukturu koja se naziva heksagonalna rešetka. U toj rešetki, ioni kisika  $\text{O}^{2-}$  su složeni na gust način u obliku heksagona, dok  $\text{Al}^{3+}$  ioni zauzimaju posebne prostorne raspone koji se nazivaju oktaedarske praznine (Slika 2.). Korund se u prirodi pojavljuje u različitim stanjima, geografski najčešće u eruptivnim, sedimentnim i metamorfnim stijenama. Izvorno je bezbojan, no zbog različitih nečistoća u rešetki u obliku drugih atoma može poprimiti razne boje. [5]



Slika 2. Shematski prikaz heksagonalne rešetke  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . korunda [7]

Najznačajnija svojstva aluminijevog oksida su [5]:

- postojanost pri visokim temperaturama,
- odlična mehanička svojstva čvrstoće i tvrdoće,
- otpornost na trošenje,
- odlična elektro-izolacijska svojstva,
- kemijska postojanost u korozivnim uvjetima,
- biokompatibilnost.

Aluminijev oksid se smatra najtvrdom oksidnom keramikom. U postupku proizvodnje, tvrdoća se nakon sinteriranja smanjuje zbog utjecaja udjela staklene faze. Na tvrdoću dodatno utječe i fenomen koji je poznat kao utjecaj opterećenja na tvrdoću (engl. *indentation size effect* - ISE), koji se javlja prilikom mjerenja tvrdoće. Ipak, kod oksidne keramike se primjećuje normalan utjecaj opterećenja na tvrdoću, što znači da se izmjerena tvrdoća smanjuje kako se povećava primijenjeno opterećenje prilikom penetracije mjernog uređaja, sve dok ne dosegne stvarnu tvrdoću materijala. U usporedbi sa drugim vrstama oksidne keramike,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ima nižu lomnu

žilavost. Navedena svojstva tvrdoće i lomne žilavosti često su ključni prilikom izbora aluminij oksidne keramike za potencijalne primjene. [8]

Vrijednosti svojstava čistog aluminijevog oksida prikazane su u tablici 1.

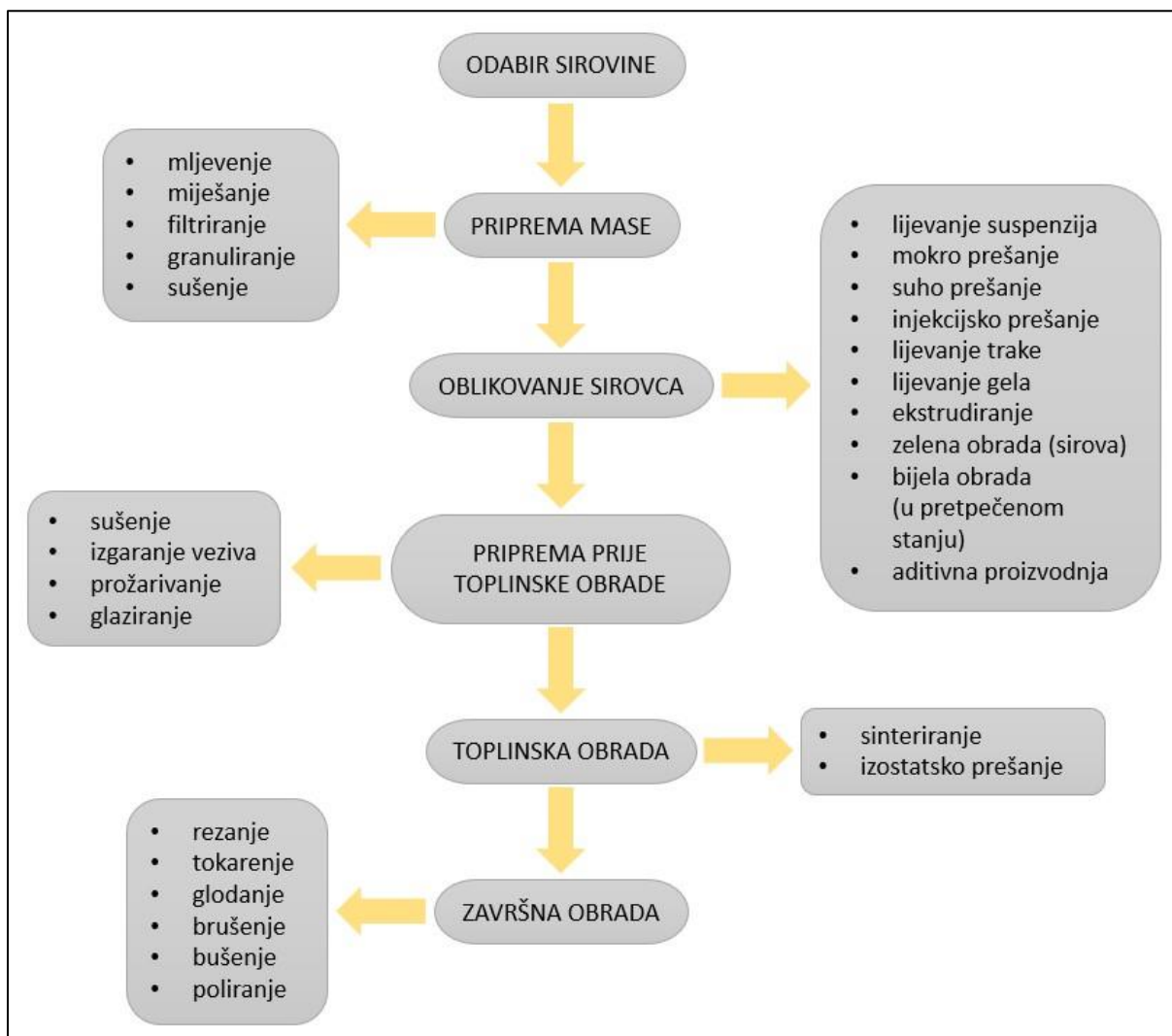
**Tablica 1. Vrijednosti svojstava čiste  $\text{Al}_2\text{O}_3$  keramike [4],[5]**

Svojstva	
gustoća $\rho$ [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]	3,987
talište $T_{tal}$ [ $^{\circ}\text{C}$ ]	2053
Youngov modul elastičnosti $E$ [GPa]	380
vlačna čvrstoća $R_m$ [ $\text{N}/\text{mm}^2$ ]	200
tlačna čvrstoća $R_{mp}$ [ $\text{N}/\text{mm}^2$ ]	2570
koeficijent toplinskog rastezanja $\alpha$ [ $10^{-6}$ mm/mm·K]	8
toplinska provodnost $\lambda$ [ $\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ ]	20

Zbog povoljne kombinacije svojstava aluminijev oksid ima širok spektar primjene. Koristi se u elektrotehnici, kemijskoj industriji, mjernoj tehnici, metalurgiji, medicini, itd. Gdje god je potrebno da materijal ima postojanost svojstava pri visokim temperaturama, aluminijev oksid je kandidat za izbor materijala. [5]

### 3. PROIZVODNJA TEHNIČKE KERAMIKE

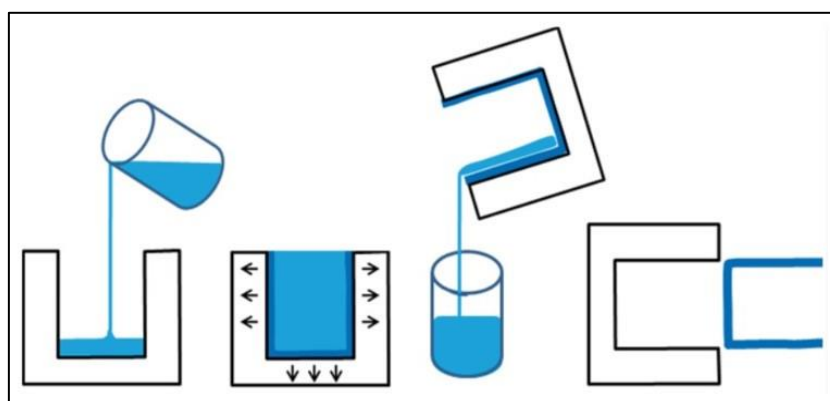
Proizvodnja tehničke keramike odvija se u više faza (Slika 3.). Nakon prvog koraka, u kojem se odabiru sirovina te uz nju disperzant i aditivi, slijedi priprema mase, nakon čega se različitim metodama oblikuje sirovac. Prije toplinske obrade važno je napraviti pripremu kako bi se sirovac osušio. Zatim slijedi toplinska obrada koja najčešće uključuje neki od postupaka sinteriranja prema unaprijed odabranom režimu, iza čega dolazi završna obrada kako bi produkt poprimio konačan oblik.



Slika 3. Shematski prikaz faza proizvodnje tehničke keramike [3][5]

### 3.1. Lijevanje suspenzija

Lijevanje suspenzija (engl. *slip casting*) je postupak oblikovanja smjese koju čini tekući medij i čestice keramike (suspenzije) u željeni oblik. Suspenzija se sastoji od praha keramičkog materijala pomiješanog s destiliranom vodom ili nekim drugim tekućim medijem i potrebnim aditivima. Uobičajeno je da se čestice keramičkog praha teško miješaju s vodom jer imaju sklonost sedimentaciji i međusobnom sljepljivanju (aglomeraciji), stoga je potrebno dodati pomoćne tvari, poput disperzanata, kako bi se postigao stabilni sustav. Ponekad se koriste i drugi aditivi, kao što su pomoćno sredstvo za sinteriranje (veziva) ili otpjenjivači. Miješanje ili homogenizacija obično se provodi u kugličnom mlinu, uz definirane parametre vremena i brzine miješanja. Nakon toga, pripremljena suspenzija se lijeva u kalup kako bi se oblikovao sirovac (Slika 4.). Kao materijal kalupa često se koristi gips jer je porozan te brzo upija vodu. Važno je osigurati pravilan postupak miješanja i lijevanja kako bi se postigla željena konzistencija i oblik keramičkog predmeta. Ti koraci su ključni u proizvodnji keramike kako bi se osigurala kvaliteta i preciznost konačnog proizvoda. Nakon samog lijevanja slijedi sušenje u kalupu nakon čega se sirovac odvaja od kalupa. Postupak lijevanja suspenzija ne spada u napredne postupke oblikovanja keramike. Ovim postupkom se već više od stoljeća od silikatne keramike proizvodi posuđe, a može se koristiti za proizvodnju napredne oksidne keramike. [9]



Slika 4. Shematski prikaz lijevanja suspenzija po fazama [10]

Glavne prednosti ovog postupka su: jednostavnost, mogućnost proizvodnje širokog izbora složenih geometrija (tankih i asimetričnih) i cjenovno i ekološki je prihvatljiviji u odnosu na alternativne metode – toplo i hladno izostatsko prešanje. Bitniji nedostatak ove metode koji treba napomenuti su grube površine sirovca, stoga je potrebna dodatna obrada. [11] [12]

### 3.2. Proizvodnja porozne keramike

Poroznost je svojstvo materijala koje predstavlja prisutnost pora (sitnih praznina) u strukturi materijala. Materijali gustoće blizu idealnoj imaju vrijednost poroznosti 0 %. Porozna keramika se kategorizira kao vrsta keramike čija je poroznost između 20 i 95 %, što znači da od 20 do 95 % strukture porozne keramike čine pore, koje sadrže neke vrste plinova. Ukoliko se radi o otvorenim porama, plinovi unutar pore istovjetni su sa plinovima okoliša u kojem se materijal nalazi. Ako je riječ o zatvorenim porama, unutar takvih pora nalazi se sadržaj plina koji je neovisan o okolišu. Pore se kategoriziraju i veličinom, pa tako postoje [13]:

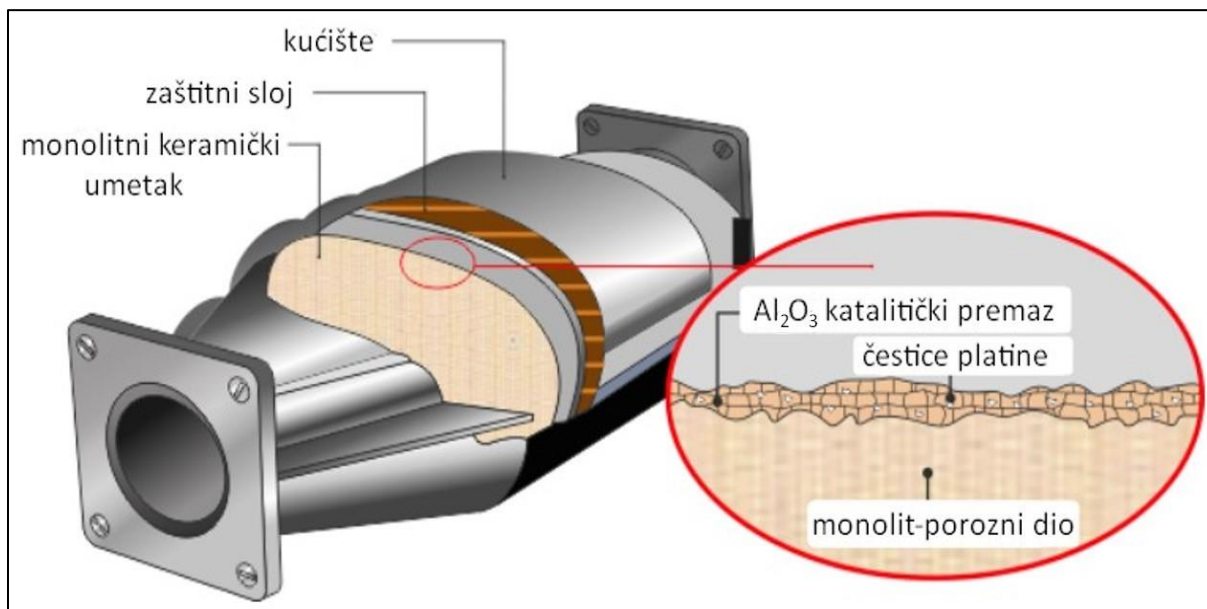
- mikropore – promjera manjeg od 2 nm,
- mezopore – promjera između 2 i 50 nm,
- makropore – promjera većeg od 50 nm.

Osim veličine pora, na svojstva poroznog materijala utječu i postotak poroznosti te oblik pora. U tablici 2. navedena je promjena svojstava s promjenom poroznosti keramike.

**Tablica 2. Utjecaj poroznosti na svojstva porozne keramike [13] [14]**

SVOJSTVA	UTJECAJ
<i>Mehanička svojstva</i>	značajan negativni utjecaj na čvrstoću samo ako se radi o otvorenom tipu pora (ne koristi se u tehničkoj keramici) veća poroznost → manja lomna žilavost
<i>Gustoća</i>	veća poroznost → manja gustoća materijala
<i>Toplinska svojstva</i>	veća poroznost → veća otpornost materijala toplinskim šokovima i bolja izolacijska svojstva
<i>Otpornost na koroziju</i>	veća poroznost → manja otpornost na koroziju zbog veće površine koja je izložena kemijskim reakcijama u materijalu
<i>Otpornost na trošenje</i>	veća poroznost → smanjenje otpornosti na trošenje
<i>Propusnost</i>	veća poroznost → veća propusnost tekućina

Zbog svoje karakteristične kombinacije svojstava koja se razlikuje ovisno o sastavu, poroznosti, postupku proizvodnje i drugim manje utjecajnim faktorima, porozna keramika ima široku primjenu. Najčešće se primjenjuje u proizvodnji implantata, toplinskih izolatora, katalizatora (Slika 5.), filtera, apsorbera zvuka i vibracija, itd.



Slika 5. Presjek katalizatora automobila [15]

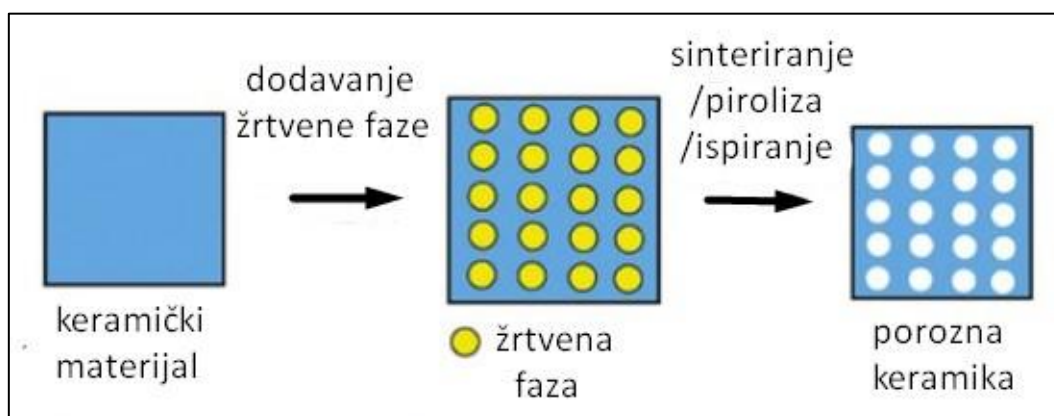
Željena svojstva porozne keramike u velikoj mjeri ovise o postupku kojim se keramika proizvodi. Odabir postupka varira ovisno o sastavu materijala, obliku i svojstvu poroznosti. Najčešći postupci proizvodnje porozne keramike su [13]:

- metoda žrtvene faze,
- metoda replike,
- parcijalno sinteriranje,
- izravno pjenjenje,
- ekstrudiranje paste,
- sol-gel metoda.



## Metoda žrtvene faze

Metoda žrtvene faze (Slika 6.) je postupak u proizvodnji porozne keramike kojim se u smjesu sa keramičkim prahom dodaje komponenta koja se prije sinteriranja ili tijekom sinteriranja „žrtvuje“ odnosno uklanja te na taj način ostavlja šupljine u strukturi materijala. Žrtvena faza može biti u obliku praha, vlakana, papira ili drugih oblika koji se lako uklanjaju ili izgaraju. Kao materijal žrtvene faze koriste se razni prirodni i sintetički materijali poput: grafita, organskih vlakana, pamuka, čađe, celuloze, voska, PVC (polivinil klorid) zrna, PS (polistiren) zrna, kave, itd. Osim toga, koriste se i tekućine, soli te razni metalni ili keramički materijali. Motivacija korištenja prirodnih ili otpadnih materijala krije se u potrebi za smanjenjem troškova proizvodnje porozne keramike, ali i ekološkoj prihvatljivosti. Žrtvena faza se mora potpuno ukloniti, a za to se najčešće koriste metode zagrijavanja poput pirolize, sublimacije i isparavanja. Ove metode omogućuju da se sredstvo za stvaranje pora pretvori u plinovito stanje i ispusti iz materijala. Također se koriste kemijske metode kao što su ispiranje vodom ili kiselinama, koje djeluju na razgradnju ili otapanje sredstva za stvaranje pora. Materijali poput soli, keramičkih i metalnih čestica obično se uklanjaju primjenom kemijskih metoda. Uklanjanje soli može se jednostavno postići višestrukim ispiranjem vodom. Međutim, keramičke i metalne čestice ili vlakna zahtijevaju agresivnije sredstvo za uklanjanje, pa se najčešće koristi ispiranje kiselinom. Sve navedene metode omogućuju kontrolirano uklanjanje sredstva za stvaranje pora i stvaranje željene porozne strukture u keramičkom materijalu. [16]



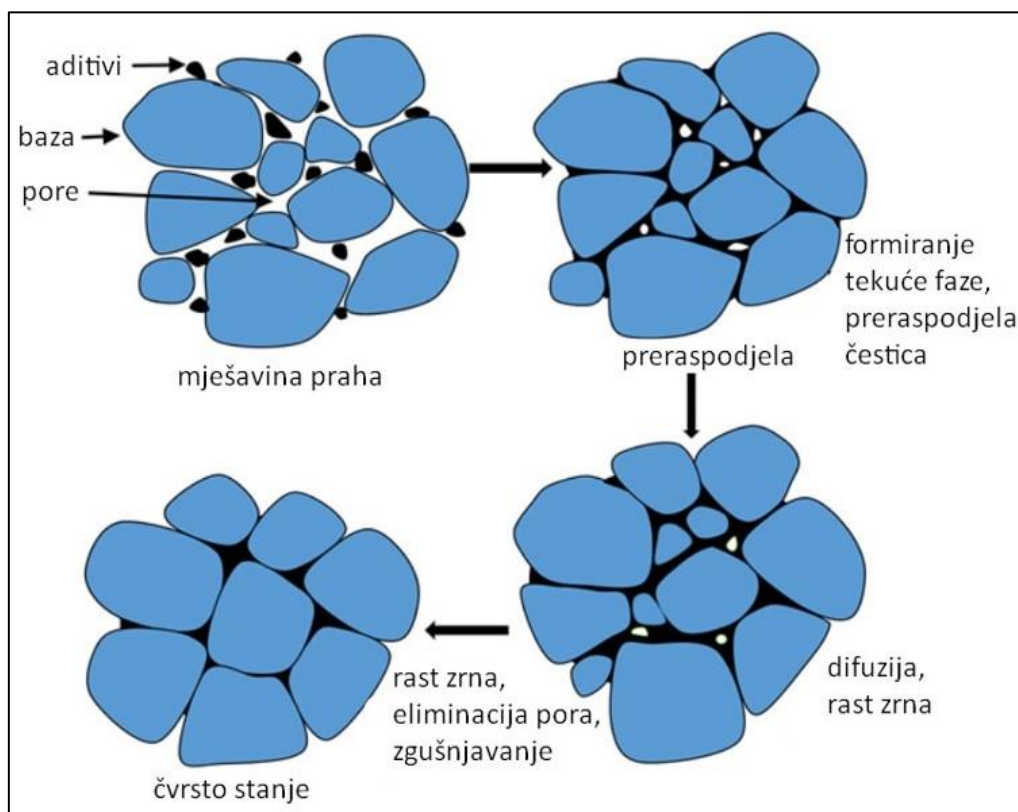
Slika 6. Shematski prikaz metode žrtvene faze [17]

Prednosti metode sa žrtvenom fazom su: mogućnost oblikovanja različitih veličina i oblika pora, jednostavnost procesa te ekološka i ekonomska isplativost. Nedostatak koji se javlja u strukturi su nečistoće nastale zbog utjecaja materijala žrtvene faze. [16]

## 4. SINTERIRANJE

### 4.1. Definicija, svojstva i podjele sinteriranja

Sinteriranje je proces toplinske obrade materijala bez taljenja, gdje se odvija postupna konverzija materijala te dolazi do zgušnjavanja i očvršćivanja materijala. Proces se provodi na temperaturi u rasponu između približno 50% i 80% temperature tališta praha. U ovom procesu zgušnjavanje se odvija smanjenjem površine i uklanjanjem pora iz kompaktnih prahova. Veći broj kontakata između čestica, manje pore i ravnomjerna raspodjela pora dovode do visoke gustoće u sinteriranoj strukturi. Tijekom sinteriranja uklanjaju se pore, formiraju se zrna i granice zrna što dovodi do trajnog oblika (Slika 7.) i boljih svojstava uzorka. Sinteriranje ima veliki utjecaj na konačna svojstva, stoga je određivanje odgovarajućih parametara vrlo bitno. Temperatura i vrijeme sinteriranja igraju važnu ulogu jer utječu na veličinu zrna i tako kontroliraju svojstva sinteriranog uzorka. [18]



Slika 7. Faze sinteriranja [19]

Rezultati sinteriranja ovise i o mnogim drugim parametrima osim temperature i vremena sinteriranja, a tu su: gustoća sirovca prije sinteriranja, tlak, brzina zagrijavanja i hlađenja, atmosfera sinteriranja (vakuum, dušik, zrak, argon, vodik ili vodena para), veličina zrna, poroznost i veličina pora. Među navedenim čimbenicima najvažniji parametar je temperatura jer ima eksponencijalni učinak. Površinska energija po volumenu obrnuto je proporcionalna promjeru čestice. Na primjer, čestice manjeg promjera imaju veću površinsku energiju i mogu se brže sinterirati. Poželjna je veća gustoća keramike jer smanjuje skupljanje tijekom pečenja. Veća gustoća keramike može se postići većim opterećenjem krutine, višim tlakom prešanja, namjerno gradiranim mješavinama finih/srednjih/grubih čestica ili širom raspodjelom veličine čestica. Na primjer, učinkovitost sinteriranja može se smanjiti ako je veličina najgrublje čestice velika. Mekani aglomerat se razgrađuje tijekom procesa oblikovanja, dok će stopa tvrdog aglomerata ugroziti sinteriranje i time uzrokovati pojavu zaostalih pora. Što se tiče rasta zrna, povećanjem temperature i vremena sinteriranja dolazi i do povećanja rasta. Općenito, rast zrna je nepoželjan jer dolazi do smanjenja mehaničkih svojstava. Granice zrna su područja diskontinuiteta odnosno nesređenosti ali imaju visoku atomsku mobilnost i imaju ključnu ulogu u kasnoj fazi sinteriranja. Kada je riječ o poroznosti, cilj sinteriranja je eliminirati ili minimizirati poroznost osim u slučaju kada je zbog njezinih svojstava cilj dobiti poroznu strukturu keramike. Ukoliko je cilj sinteriranja da dođe do skupljanja zrna nakon pečenja, ono se povećava nižom gustoćom sirovog materijala i većom specifičnom površinom ili finijom veličinom čestica. [3]

Sinteriranje se može podijeliti prema više karakterističnih svojstava procesa. Prva podjela je prema utjecaju tlaka na sinteriranje stoga postoji [3]:

- sinteriranje bez primjene vanjskog tlaka,
- sinteriranje pod tlakom.

Kod sinteriranja u čvrstom stanju bez utjecaja vanjskog tlaka, materijal se zagrijava na oko dvije trećine temperature taljenja pri utjecaju tlaka okoline. Zgušnjavanje se događa prijenosom mase odnosno kontroliranom difuzijom čestica. Sinteriranje pod tlakom uključuje istovremeni utjecaj vanjskog tlaka i temperature sinteriranja što pospješuje zgušnjavanje zrna.

Druga, mnogo češća podjela je prema utjecaju tekućine na proces sinteriranja, stoga postoji:

- suho sinteriranje,
- mokro sinteriranje.

#### **4.1.1. Mokro sinteriranje**

Mokro sinteriranje omogućuje brzu promjenu mikrostrukture zbog bržeg prijenosa materijala kroz fluide. Dodavanje tvari koje stvaraju kapljevitu fazu olakšava postizanje visoke gustoće bez vanjskog tlaka. Proces rasta zrna je brži kod mokrog sinteriranja, a magnezijev oksid se dodaje (5 do 10 %) kako bi se postigla kapljevita faza i kao rezultat visoka gustoća. Mokro sinteriranje se sastoji od tri faze: preraspodjela i brzo skupljanje čestica, zgušnjavanje pomoću reprecipitacije otopine i konačna faza. Prva faza uključuje primarnu i sekundarnu preraspodjelu čestica uz djelovanje kapilarnih sila i tekuće faze. Druga faza uključuje zgušnjavanje pomoću reprecipitacije otopine, promjene oblika čestica i rast prosječne veličine zrna. Konačna faza obuhvaća sporo zgušnjavanje, s mogućim problemima poput prisutnosti zaostalog zraka u porama. [20]

#### **4.1.2. Suho sinteriranje**

Dok je kod mokrog sinteriranja glavni pokretač sile kapljevita faza, kod suhog sinteriranja je to smanjenje slobodne energije. U suhom sinteriranju se javljaju dva procesa: okrupnjavanje i zgušnjavanje. Okrupnjavanje rezultira rastom zrna, dok zgušnjavanje prvo dovodi do porasta relativne gustoće i formiranja granica zrna, a zatim rasta zrna. Parametri poput temperature, tlaka, atmosfere i veličine zrna utječu na oba procesa. Zgušnjavanje je poželjno zbog postizanja teorijske gustoće i smanjenja pora, što se može potaknuti dodavanjem vanjskog tlaka ili primjenom nekonvencionalnih metoda sinteriranja. Suho sinteriranje se sastoji od tri faze: početne faze, intermedijarne faze i završne faze. U početnoj fazi suhog sinteriranja dolazi do preraspodjele čestica i stvaranja kontakata, a površinska difuzija je glavna pokretačka sila. Intermedijarna faza uključuje rast zrna, formiranje granica zrna i daljnji rast kontakata. Promjene u obliku, dimenzijama i poroznosti su prisutne, a glavne pokretačke sile su difuzija po granicama zrna i volumna difuzija. Završna faza karakterizira zatvaranje većine pora i uklanjanje izoliranih pora. Plinovi se izlučuju iz šupljina, što smanjuje volumen. Završna faza je najduža faza sinteriranja zbog uklanjanja izoliranih pora. [20]

## 5. NEKONVENCIONALNI POSTUPCI SINTERIRANJA

Konvencionalne metode sinteriranja su metode kod kojih se toplina kondukcijom prenosi s vanjske strane materijala do jezgre, zbog utjecaja gradijenta između površine i jezgre. Atomi mehanizmi prisutni kod konvencionalnog sinteriranja su: isparavanje i kondenzacija, površinska i volumna difuzija, difuzija po granicama zrna te puzanje i viskozni tok. Postupci konvencionalnog sinteriranja se provode u električnoj peći, vrlo jednostavnim režimima, na temperaturama najčešće između 1600 i 1800 °C za keramičke materijale. Takvi postupci sinteriranja su relativno jednostavni i cjenovno povoljni. [20]

Nekonvencionalne metode sinteriranja je najlakše opisati na način da se po nekim karakteristikama razlikuju od opisanih konvencionalnih metoda. Nekonvencionalne metode sinteriranja su [20][21]

- dvostupanjsko sinteriranje,
- sinteriranje iskrenjem plazme,
- mikrovalno sinteriranje.

### 5.1. Dvostupanjsko sinteriranje

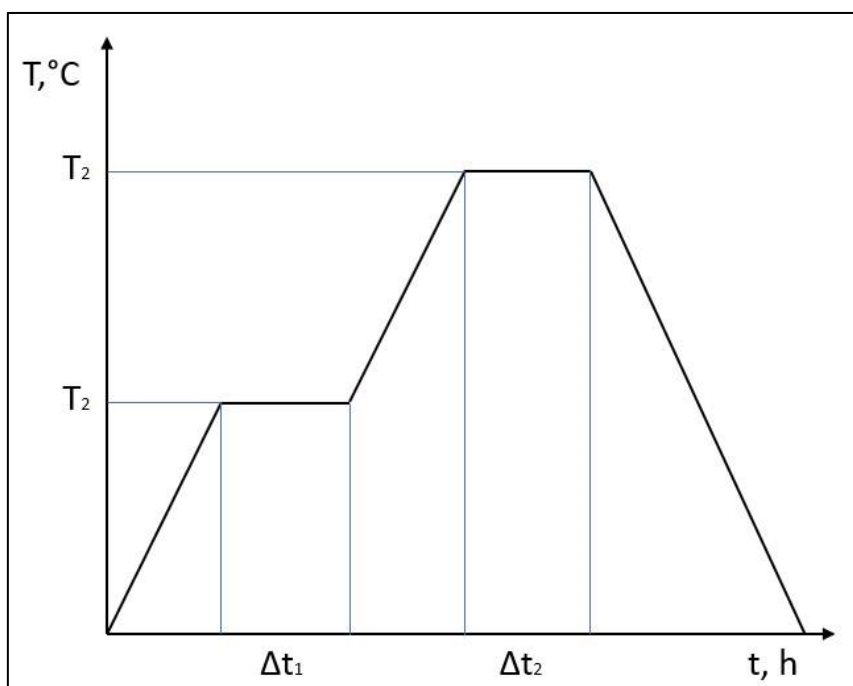
Dvostupanjsko sinteriranje je nekonvencionalni postupak sinteriranja u kojem se koriste različiti režimi sinteriranja kako bi se postigla bolja svojstva materijala. Postoje dvije vrste dvostupanjskog sinteriranja [22]:

- dvostupanjsko sinteriranje s toplinskom predobradom na nižoj temperaturi,
- dvostupanjsko sinteriranje s višom temperaturom sinteriranja u prvoj fazi.

#### 5.1.1. Dvostupanjsko sinteriranje s toplinskom predobradom na nižoj temperaturi

Režim sinteriranja započinje prvim korakom - predobradom materijala. Prvi korak je potreban kako bi se osiguralo postizanje homogene mikrostrukture keramike i sprečavanje razlika u gustoći. Ovaj korak ima dva glavna cilja: uklanjanje hlapljivih dijelova iz materijala prije procesa okrupnjavanja zrna i zaglađivanje pora. Eliminacija finijih čestica rezultira odgodom inicijalnog zgušnjavanja, što na kraju vodi do postizanja homogene mikrostrukture keramike s

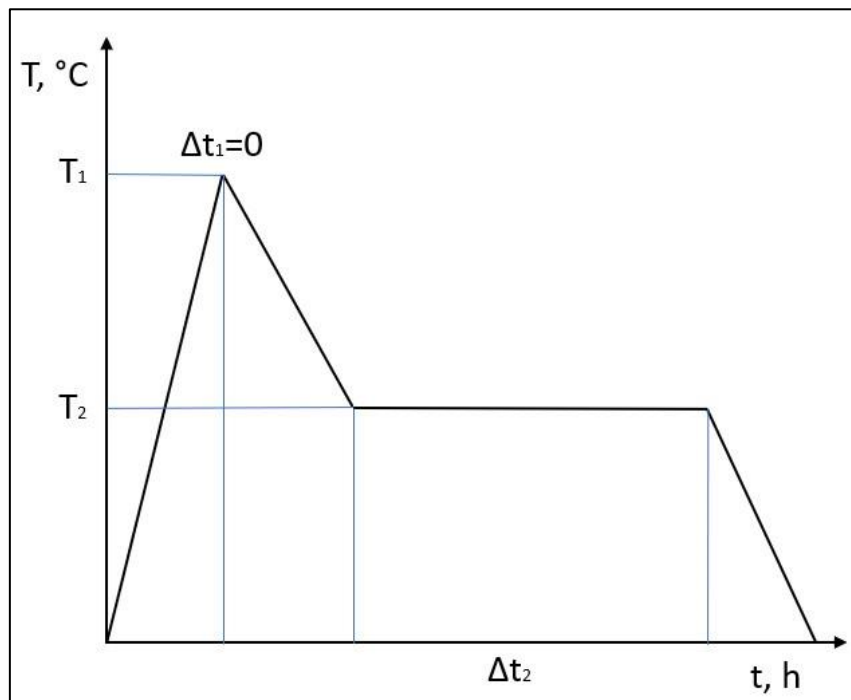
jednolikom gustoćom. Ovim postupkom većina keramike pokazuje kontrolirani ili nikakav rast zrna u završnoj fazi sinteriranja. [23]



Slika 8. Režim dvostupanjskog sinteriranja s toplinskom predobradom na nižoj temperaturi [23]

### 5.1.2. Dvostupanjsko sinteriranje s višom temperaturom sinteriranja u prvoj fazi

Prva faza sinteriranja uključuje zagrijavanje do unaprijed određene specifične temperature koja se određuje prema specifičnoj gustoći materijala. Na toj temperaturi nema držanja stoga je drugi korak hlađenje na temperaturu sinteriranja na kojoj slijedi duže držanje. Da bi se omogućio kontrolirani rast zrna tijekom sinteriranja, ključno je postići kritičnu gustoću na kraju prvog koraka procesa. Ova kritična gustoća je presudna za aktiviranje zgušnjavanja u završnoj fazi sinteriranja. Postizanje kritične gustoće ima nekoliko važnih učinaka, uključujući omogućavanje difuzije po granicama zrna i smanjenje pora. Specifična vrijednost kritične gustoće koju treba postići ovisi o vrsti materijala koji se sinterira. [23]



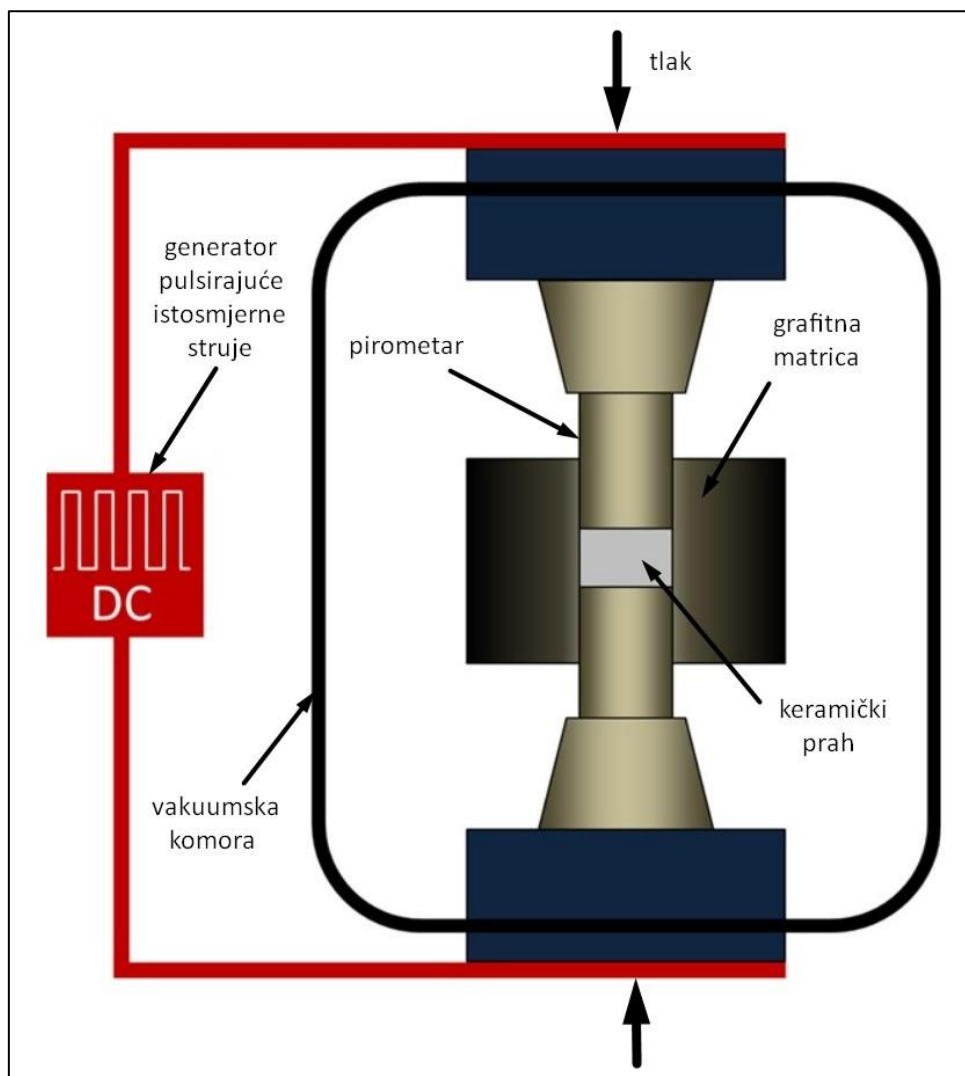
**Slika 9. Režim dvostupanjskog sinteriranja s višom temperaturom sinteriranja u prvoj fazi**  
[23]

## 5.2. Sinteriranje iskrenjem plazme

Sinteriranje iskrenjem plazme je metoda sinteriranja koja koristi istosmjernu struju koja prolazi kroz grafitni kalup stvarajući električno polje koje zagrijava materijal izvana i iznutra, pri čemu su temperature sinteriranja niže nego kod vrućeg prešanja. Postupak se sastoji od četiri faze: primjene vakuuma, primjene tlaka, otpornog zagrijavanja i hlađenja. Toplina se ne dovodi sve do treće faze nakon koje dolazi do ubrzanog hlađenja sirovca cirkulacijom vode. Materijali koji se koriste moraju izdržati vakuum i visoke temperature, što ograničava primjenu ove metode. Osim vakuuma, može se koristiti inertna atmosfera argona, dušika ili zraka. Proces formiranja vrata koristi električnu struju i vakuum kako bi se rastaljena područja povezala, pri čemu dolazi do isparavanja i taljenja zbog visoke temperature. Nakon formiranja vrata, slijedi zgušnjavanje i bolje povezivanje čestica pod utjecajem primijenjenog tlaka. Primijenjeni tlak uzrokuje plastične deformacije ili klizanje po granicama zrna, što ubrzava završnu fazu postupka. Povećanjem tlaka može se postići veća gustoća na nižim temperaturama, jer visoke temperature mogu rezultirati okrupnjavanjem. Metoda nosi različite nazive jer samo iskrenje plazme još



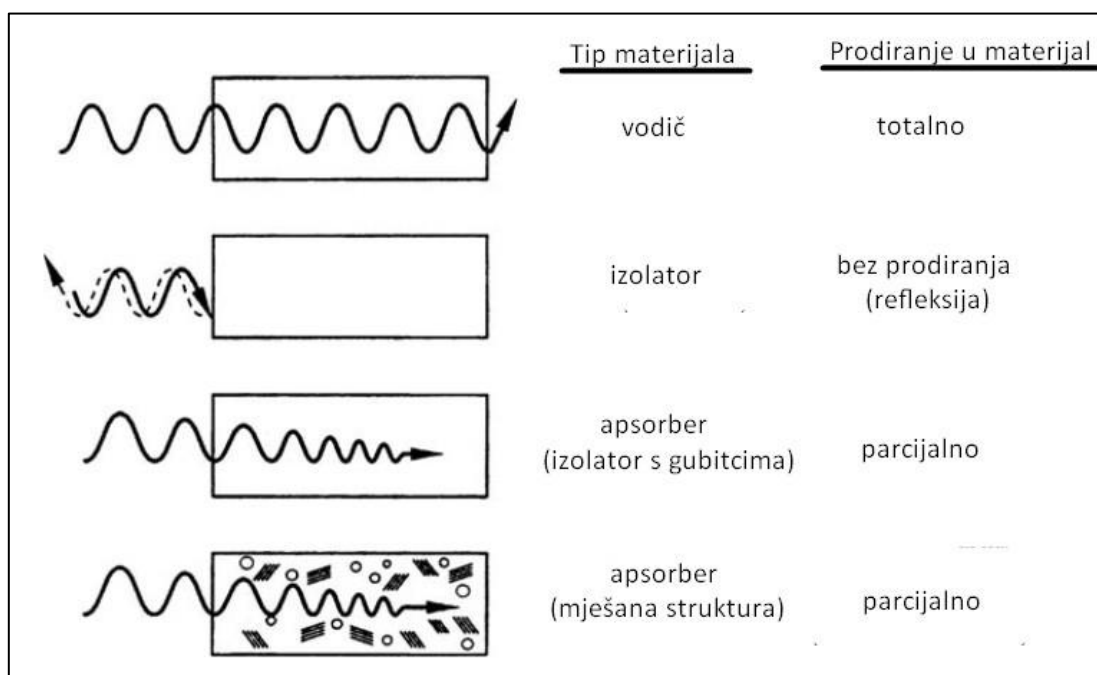
uvijek nije potvrđeno, a trenutno prihvaćena teorija tvrdi da se lokalno taljenje i isparavanje događaju zbog pojave Joulove topline tijekom prolaska istosmjerne struje. Tako se u literaturi za ovu metodu mogu pronaći i nazivi: pulsno električno sinteriranje, tehnika terenskog sinteriranja i sinteriranje u električnom luku. Nedostatak napretka ove metode sinteriranja posljedica je nedostatka razumijevanja i manjka istraživanja na ovu temu. Istaknute prednosti ove metode su: brzina zagrijavanja, dobra kontrola parametara sinteriranja te povoljna mehanička svojstva materijala. Metoda nije u širokoj primjeni zbog visoke cijene i ograničenja oblika i veličine sirovca. [24] [25]



Slika 10. Shematski prikaz sklopa za sinteriranje iskrenjem plazme [26]

## 6. MIKROVALNO SINTERIRANJE

Mikrovalno sinteriranje (engl. *microwave sintering*, MS) predstavlja metodu sinteriranja u kojoj se energija prenosi na materijal pomoću mikrovalova. Mikrovalovi su elektromagnetski valovi s frekvencijom između 300 MHz i 300 GHz te valne duljine između 1 mm i 1 m. Svojstva mikrovalova su analogna drugim elektromagnetskim valovima, što znači da posjeduju električno i magnetsko polje te mogu biti emitirani, apsorbirani i reflektirani. Zagrijavanje mikrovalovima upravo je moguće ukoliko dolazi do njihove apsorpcije. Interakcija mikrovalova s materijalom može biti prozirna interakcija, neprozirna interakcija i apsorpcija (Slika 11.). Prozirna interakcija podrazumijeva transmisiju mikrovalova kroz materijal, dok neprozirna interakcija uključuje refleksiju mikrovalova od površine materijala. Treća kategorija je apsorpcija, koja se odnosi na "upijanje" mikrovalova. Metali se smatraju izolatorima mikrovalova jer je interakcija s njima površinska, ograničena na debljinu do 1  $\mu\text{m}$ . Mikrovalovi ne prodiru duboko u metal, pa se samo površinski slojevi zagrijavaju. [2]



Slika 11. Interakcija mikrovalova

Različite vrste keramike reagiraju na mikrovalno zračenje na različite načine. Na primjer, keramika poput  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  i  $\text{SiO}_2$ , koje ne provode električnu struju, na sobnoj temperaturi djeluju kao izolatori mikrovalova, što znači da im je interakcija neprozirna. Međutim kada se zagriju iznad određene kritične temperature, počinju apsorbirati mikrovalove. Ovaj oblik zagrijavanja, u kojem materijal počinje apsorbirati mikrovalove nakon što dosegne određenu temperaturu, naziva se hibridno zagrijavanje. Postoje i vrste keramike, poput  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  i  $\text{SiC}$ , koje već na sobnoj temperaturi apsorbiraju mikrovalove. Dielektrična permitivnost  $\epsilon$  kod izolatora i magnetska permeabilnost  $\mu$  kod materijala s magnetskim svojstvima su karakteristike koje najviše utječu na interakciju mikrovalova i prijenos topline. [2]

Mikrovalno zračenje može proizvesti učinkovito unutarnje zagrijavanje, jer se energija dovodi izravno i prodire u materijal putem molekularne interakcije sa elektromagnetskim poljem. Budući da se prijenos energije događa na molekularnoj razini, interakcija mikrovalova s materijalom rezultira translacijom gibanja slobodnih ili vezanih naboja i rotacijom dipola. Otpor induciranih gibanja uzrokuje gubitke topline, a time se toplina stvara u cijelom materijalu što rezultira volumnim zagrijavanjem, čime se smanjuje vrijeme obrade. Kod volumnog zagrijavanja apsorbirana snaga izražava se formulom [27]:

$$P = \sigma \cdot |E|^2 = 2\pi \cdot f \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_r' \cdot \tan \delta \cdot |E|^2 \quad (1)$$

gdje su:  $E$  [V/m] – magnituda unutarnjeg polja,

$\sigma$  [S/m] – efektivna konduktivnost,

$f$  [Hz] – frekvencija,

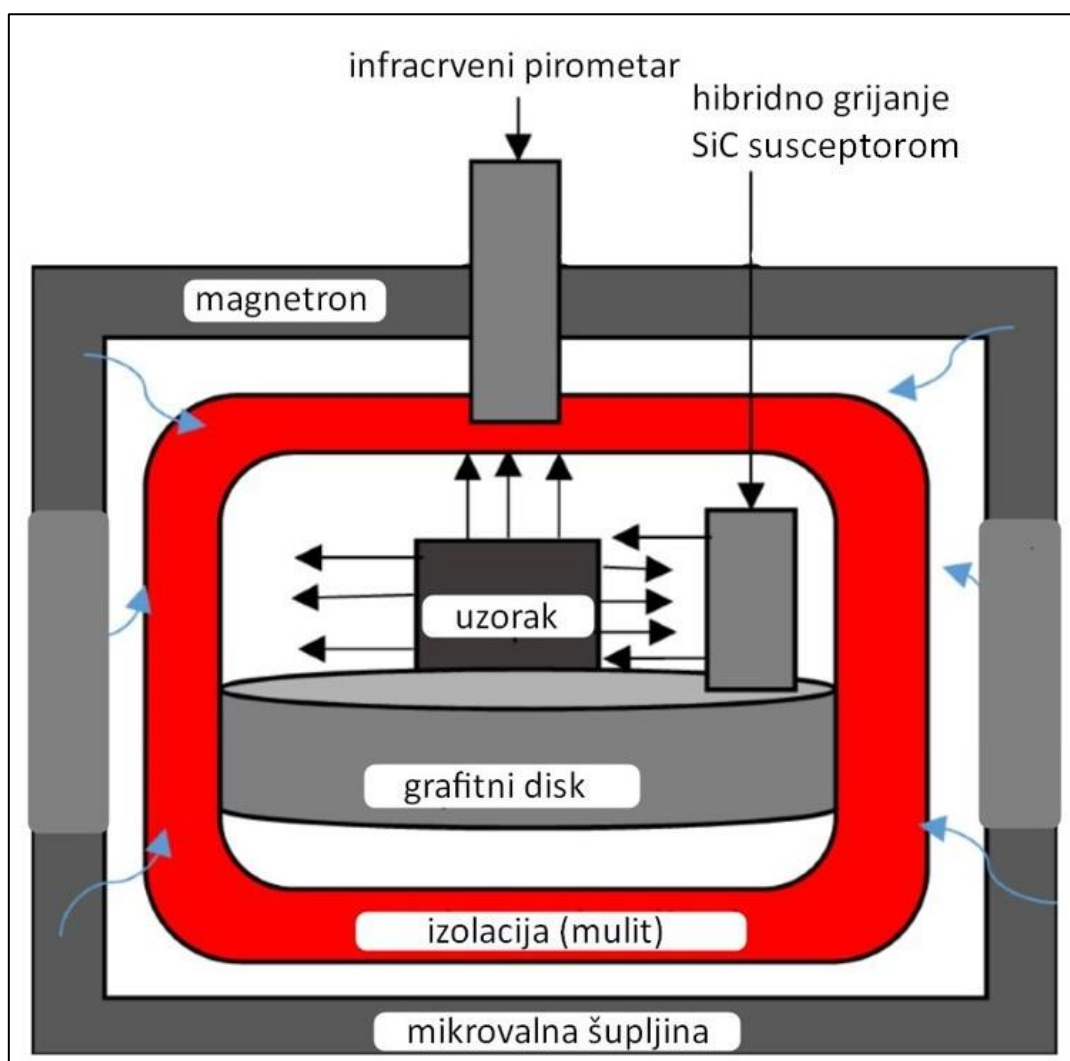
$\epsilon_0$  [F/m] – permitivnost zraka,

$\epsilon_r'$  – relativna dielektrična konstanta,

$\tan \delta$  – tangens dielektričnog gubitka.

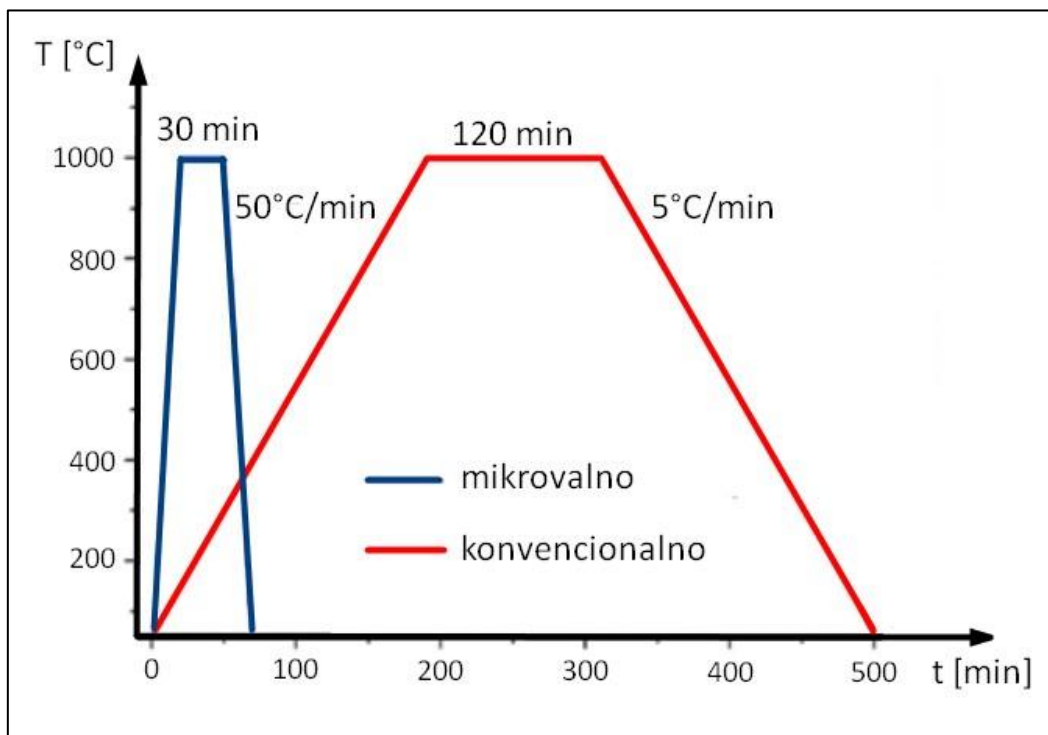
Raspodjela mikrovalnog polja unutar keramičkog tijela i učinak na materijal su određeni dielektričnim parametrima ( $\epsilon_r'$  i  $\tan \delta$ ). Točnije, dielektrična konstanta mjeri sposobnost materijala da pohranjuje mikrovalnu energiju. Tangens gubitka daje naznaku u kojoj mjeri električno polje može prodrijeti u materijal i na koji način električno polje rasipa energiju u toplinu. [27]

Proces mikrovalnog sinteriranja odvija se u mikrovalnim pećima za sinteriranje (Slika 12.). To su peći koje obično imaju unutarnju komoru ili prostor u kojem se smještaju materijali koji se sinteriraju. Zagrijavanje se vrši putem magnetrona – uređaja koji generira visokofrekventne mikrovalove koji se zatim usmjeravaju u komoru u kojoj prolaze kroz materijal i uzrokuju zagrijavanje putem interakcije s molekulama materijala. Mikrovalne peći za sinteriranje imaju kontrolirane parametre temperature, vremena i snage zračenja kako bi se osigurala preciznost i kontrola procesa sinteriranja. Najčešće korištene frekvencije za sinteriranje u mikrovalnim pećima su 915 MHz i 2,45 GHz. [28][29]



Slika 12. Shematski prikaz mikrovalne peći za sinteriranje keramike s dodatkom grijača [28]

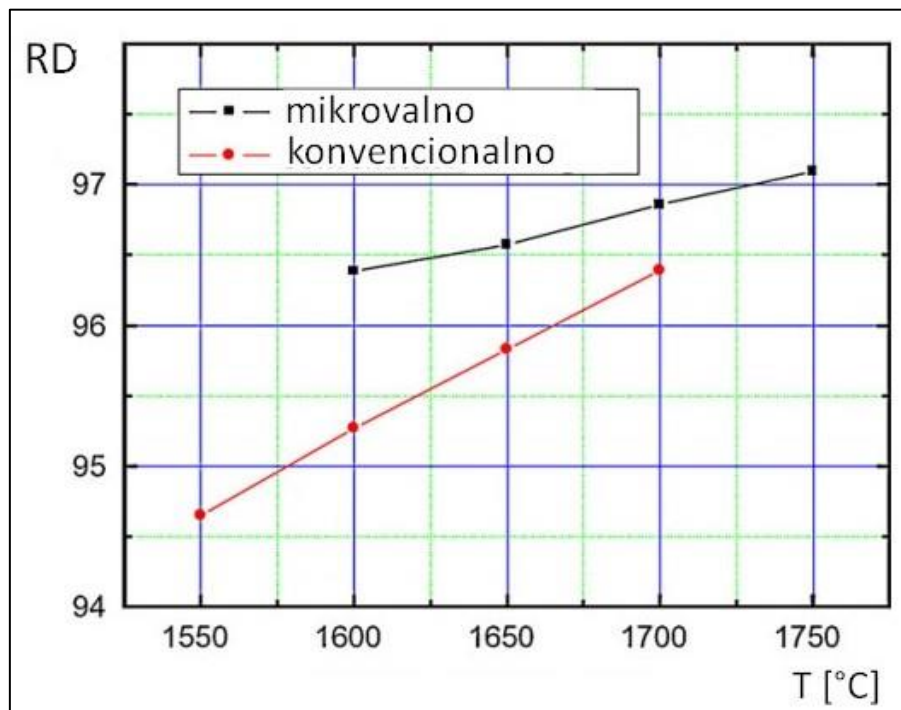
U konvencionalnim pećima, materijal se zagrijava kondukcijom, konvekcijom i radijacijom. Kako bi se spriječio toplinski gradijent, režim sinteriranja je takav da se materijal zagrijava sporije, nakon čega slijedi duže držanje što znatno povećava ukupno vrijeme trajanja procesa. Što su duža vremena zagrijavanja i držanja na temperaturi sinteriranja, veće su šanse da u mikrostrukturi dođe do pojave distorzije i nehomogene mikrostrukture. Kod mikrovalnog sinteriranja režim je sličan, samo svi koraci traju značajno kraće (Slika 13.). Mikrovalovi u izravnoj interakciji s česticama omogućuju brzo volumno zagrijavanje što smanjuje vrijeme obrade i rezultira uštedom energije. Vrijeme sinteriranja u mnogim slučajevima je i 10 puta manje nego kod konvencionalnog sinteriranja. [30]



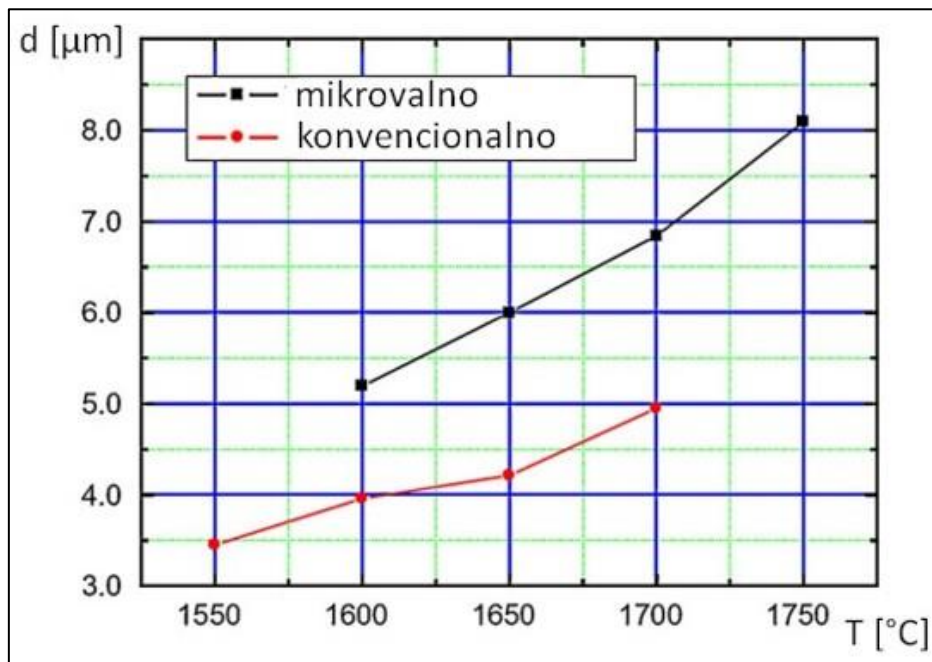
Slika 13. Usporedba mikrovalnog i konvencionalnim sinteriranja BaTiO<sub>3</sub> pri 1000 °C [31]

Kod bilo koje vrste sinteriranja poznato je da brzina zgušnjavanja u najvećoj mjeri ovisi o difuziji iona između čestica uzorka te da je brzina rasta zrna uglavnom određena difuzijom na granicama zrna. Kod mikrovalnog sinteriranja se događa da se intenzivno mikrovalno polje koncentrira oko uzorka za vrijeme sinteriranja. Snaga magnetskog polja kojeg stvaraju

mikrovalovi između čestica uzorka je gotovo 30 puta veća od vanjskog polja, što uzrokuje ionizaciju na površini čestica uzorka. Kao rezultat toga, difuzija iona između čestica materijala se ubrzava te posljedično napreduje proces zgušnjavanja. Nadalje, okolno elektromagnetsko polje se može intenzivno spajati s ionima na granicama zrna. Pod utjecajem magnetskog polja mikrovalova, kinetička energija iona na granicama zrna se povećava, što rezultira smanjenjem aktivacijske energije iona. Na taj način se potiče difuzija iona među granicama zrna što ubrzava rast zrna tijekom sinteriranja. Zbog tih mehanizama koje uzrokuje utjecaj magnetskog polja mikrovalova, mikrovalno sinteriranje daje uzorke s homogenijim rasporedom zrna, većom relativnom gustoćom (Slika 14.) i većom prosječnom veličinom zrna (Slika 15.) što rezultira boljim mehaničkim svojstvima materijala u odnosu na konvencionalno sinteriranje. [31]



Slika 14. Ovisnost relativne gustoće (RD) o temperaturi sinteriranja peleta  $UO_2$  [30]



Slika 15. Ovisnost veličine kristalnog zrna o temperaturi sinteriranja peleta  $\text{UO}_2$  [30]

Prednosti mikrovalnog sinteriranja nad konvencionalnim sinteriranjem su [2]:

- homogenija mikrostruktura i povećana gustoća zrna,
- veće brzine zagrijavanja na temperaturu sinteriranja,
- posljedično kraće vrijeme trajanja procesa,
- mogućnost sinteriranja proizvoda sa smanjenom opasnosti od nastanka temperaturnog gradijenta,
- ušteda energije,
- „zelenija“ metoda sinteriranja.

Uz mnogo više prednosti, ističu se i nedostaci poput značajno skuplje opreme u odnosu na konvencionalno sinteriranje kao i ograničena primjena obzirom na dimenzije i vrstu materijala, što može biti ključno kod odabira metode sinteriranja. [2]

## 7. EKSPERIMENTALNI DIO

Postupci pripreme i sva ispitivanja navedena u eksperimentalnom dijelu provedeni su u Laboratoriju za inženjersku keramiku u prostorima Fakulteta strojarstva i brodogradnje u Zagrebu. Eksperimentalni dio započeo je pripremom suspenzije nakon čega je uslijedio postupak lijevanja suspenzije u kalupe čime su dobiveni sirovci koje je bilo potrebno osušiti i oblikovati kako bi bili spremni za sinteriranje. Nakon sinteriranja analizirani su dobiveni rezultati provedenih ispitivanja.

### 7.1. Priprema suspenzija

U sklopu rada pripravljene su 60 %-tne vodene suspenzije aluminijevog oksida ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) s različitim dodatkom otpadnog grafita od 1, 5, 10 % te jedan set bez dodatka grafita.

Za pripremu suspenzija korišteni su:

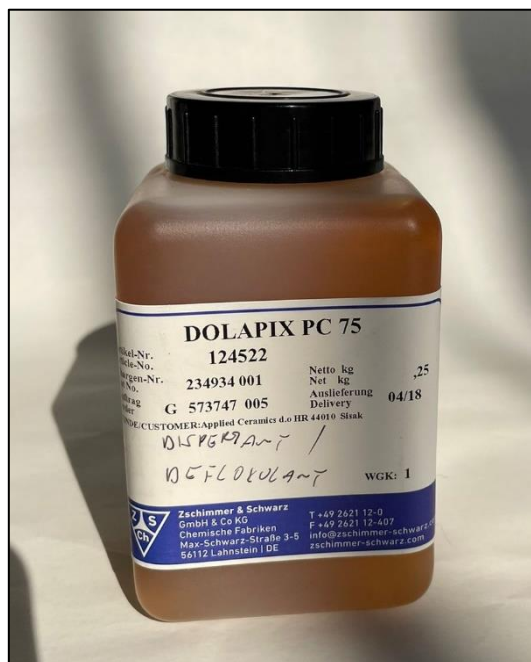
- $\text{Al}_2\text{O}_3$  prah visoke čistoće,
- otpadni grafit (1, 5, 10 %),
- disperzant (Slika 16.) – amonijeva sol poli(akrilne) kiseline (sintetički polielektrolit) trgovačkog naziva DOLAPIX PC 75 (Zschimmer & Schwarz GmbH & Co KG, Chemische Fabriken, Njemačka),
- vezivo (Slika 17.) – polivinil alkohol, PVA (Sigma Aldrich, USA).

Sastav pripremljenih suspenzija iskazan masenim udjelima i masama svakog konstituenta prikazan je tablicom 3.



Tablica 3. Maseni udjeli i mase konstituenata suspenzije

$\text{Al}_2\text{O}_3$ + otpadni grafit	Destilirana voda	$\text{Al}_2\text{O}_3$ , u smjesi praha	Otpadni grafit, u smjesi praha	DOLAPIX PC 75	PVA
<b>w [%]</b>					
60	40	100	0	0,4	0,5
60	40	99	1	0,4	0,5
60	40	95	5	0,4	0,5
60	40	90	10	0,4	0,5
<b>m [g]</b>					
240	160	240	0	0,96	1,2
240	160	237,6	2,4	0,96	1,2
240	160	228	12	0,96	1,2
240	160	216	24	0,96	1,2



Slika 16. Dolapix PC 75



Slika 17. Polivinil alkohol (PVA)

Priprema suspenzija nastavlja se homogenizacijom koja se provodi na način da se u staklenoj posudi u destiliranoj vodi otopi polivinil alkohol nakon čega se dodaje disperzant Dolapix PC 75. Potrebno je staklenim štapićem miješati smjesu sve dok se disperzant potpuno ne otopi. Nakon toga, uz kontinuirano miješanje, dodaje se smjesa prahova koju čine keramički prah ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) i različiti udjeli otpadnog grafita koji su prethodno pomiješani u određenim omjerima. Međutim, miješanjem staklenim štapićem nije moguće postići potpunu homogenizaciju, pa se suspenzija prenosi u planetarni kuglični mlin modela PM 100 (Retsch GmbH, Njemačka)(Slika 18.). Da bi se postigla optimalna homogenizacija suspenzije, u posudu od aluminij oksidne keramike u kojoj je suspenzija ubacuju se keramičke kuglice promjera 5 mm, izrađene od  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Posuda se stavlja u kuglični mlin na režim miješanja od 300 okretaja u minuti u trajanju od jednog sata (Slika 19.).



Slika 18. Kuglični mlin PM 100



Slika 19. Režim miješanja kugličnim mlinom

Nakon postupka homogenizacije, kuglice  $\text{Al}_2\text{O}_3$  su filtracijom uklonjene iz suspenzije. Zatim je bilo potrebno ukloniti mjehuriće zraka i aglomerate što se provodi u ultrazvučnoj kupelji BRANSONIC 220 (Branson Ultrasonics Corp., SAD) u trajanju od 15 minuta.

## 7.2. Reološka ispitivanja

Nakon pripremljenih suspenzija uslijedio je postupak reoloških ispitivanja svih suspenzija iz tablice 3. na uređaju naziva rotacijski viskozimetar marke i modela Anton Paar ViscoQC 300 (Slika 20.). Režim ispitivanja određen je programom naziva engl. *speed ramp* u kojem se broj okretaja postepeno povećava od početne vrijednosti do maksimalne vrijednosti čime se paralelno povećava i brzina smicanja. Nakon dostizanja maksimalne vrijednosti brzine smicanja, potrebno je spustiti brzinu u istim intervalima na početnu vrijednost. Na svakom spuštanju brzine potrebno je zadržati proces na 5 sekundi te tada izmjeriti viskoznost neposredno prije idućeg spuštanja brzine smicanja. Program određuje početnu vrijednost brzine smicanja koja iznosi  $0,1 \text{ s}^{-1}$  i maksimalnu vrijednost brzine smicanja koja iznosi  $180 \text{ s}^{-1}$ .



Slika 20. Rotacijski viskozimetar – Anton Paar ViscoQC 300

### 7.3. Lijevanje suspenzija i obrada sirovaca

Sirovci se dobivaju postupkom lijevanja suspenzija u rastavljive gipsane kalupe. Gips je pogodan materijal za kalupe jer upija vodu odnosno vlagu iz suspenzija. Slijedi sušenje suspenzija u trajanju od 48 sati na sobnoj temperaturi nakon čega slijedi njihovo vađenje iz gipsanih kalupa (Slika 21.). Dobivene sirovce potrebno je dodatno osušiti, a sušenje se provodi u sušioniku Instrumentaria ST05 (Instrumentaria d.d.,Sesvete) na temperaturi od 100 °C.



Slika 21. Sirovci izvađeni iz gipsanih kalupa nakon sušenja

Sirovce se zatim brusi brusnim papirom kako bi dobili odgovarajući oblik (Slika 22.).



Slika 22. Sirovci nakon obrade brušenjem

#### 7.4. Mikrovalno sinteriranje

Za sinteriranje uzoraka korištena je hibridna mikrovalna peć (OVER industrijska elektronika d.o.o., Kerestinec, Hrvatska) koja je prikazana na slici 23. Korišten je magnetron snage 1,5 kW pri frekvenciji 2,45 GHz.

Sinteriranje u hibridnoj mikrovalnoj peći je provedeno prema sljedećem režimu:

- hibridno zagrijavanje uzoraka od sobne temperature do 1300 °C uz brzinu zagrijavanja od 27 °C/min,
- hibridno zagrijavanje uzoraka od 1300 °C do 1600 °C uz brzinu zagrijavanja od 4 °C/min,
- izotermno zagrijavanje pri temperaturi od 1600 °C tijekom 1 h,
- hlađenje uzoraka u peći do sobne temperature prema brzini uvjetovanoj karakteristikama peći.



Slika 23. Hibridna mikrovalna peć



## 7.5. Analiza mikrostrukture uzoraka

Postupak analize proveden je pomoću pretražnog elektronskog mikroskopa (SEM) naziva Tescan Vega TS5136MM (Tescan Orsay Holding, a.s., Češka) kojim su analizirani sinterirani uzorci bez dodataka i s dodatkom otpadnog grafita. Ovaj mikroskop radi na principu udara snopa elektrona u površinu što uzrokuje reakcije sa atomima površine i stvaranje raspršenih elektrona za analizu i formiranje slike. Kako bi se poboljšala vidljivost, provodi se neparivanje uzoraka legurom zlato-paladij, za što je korišten neparivač SC7620 Sputter Coater Quorum (Quorum Technologies Ltd, Velika Britanija). Detaljnija analiza kao i prikaz dobivenih mikrostrukture i dobiveni rezultati biti će prikazani dalje u radu.

## 7.6. Određivanje i izračun promjene gustoće, poroznosti i skupljanja sinteriranih uzoraka

Kako bi mogli analizirati promjenu koja se događa tijekom sinteriranja, prije samog postupka obavljena su mjerenja mase i dimenzija uzoraka. Nakon postupka sinteriranja, uslijedilo je određivanje gustoće uzoraka sa 0 % grafita za što je primijenjena Arhimedova metoda pomoću Arhimedove vage Mettler Toledo (Mettler Toledo GmbH, Švicarska) (Slika 24.) uz dodatak za mjerenje gustoće (Mettler Toledo density kit MS-DNY-43). Ostalim uzorcima, sa dodatkom grafita od 1, 5 i 10 %, gustoća je određena pomoću mase i volumena. Masa je mjerena analitičkom vagom naziva Ohaus AP250D (Ohaus Europe GmbH, Švicarska) (Slika 25.). Volumen uzoraka izračunat je preko izmjerenih dimenzija sinteriranih uzoraka. Što se tiče uzoraka bez dodatka otpadnog grafita, njihova masa je najprije izmjerena na zraku, a zatim u destiliranoj vodi. Gustoća im je određena pomoću programa u uređaju koji je postavljen prema standardu ASTM C373-88 (Standardizirana ispitna metoda za određivanje apsorpcije vode, gustoće, prividne poroznosti i prividne specifične težine sinteriranih keramičkih proizvoda, keramičkih pločica i staklenih pločica – engl. Standard Test Method for Water Absorption, Bulk Density, Apparent Porosity, and Apparent Specific Gravity of Fired Whiteware Products, Ceramic Tiles, and Glass Tiles). Prema navedenom standardu, volumen se određuje:

$$V = \alpha \left( \frac{A - B}{\rho_0 - \rho_L} \right), \quad (2)$$

$$\rho = \left( \frac{A}{A - B} \right) \cdot (\rho_0 - \rho_L) + \rho_L, \quad (3)$$

gdje je:

$V$	$\text{cm}^3$	volumen,
$\alpha$	-	korekcijski faktor (s obzirom na atmosferski tlak $\alpha=0,99985$ ),
$A$	g	masa uzorka na zraku,
$B$	g	masa uzorka u destiliranoj vodi,
$\rho_0$	$\text{g/cm}^3$	gustoća destilirane vode,
$\rho_L$	$\text{g/cm}^3$	gustoća zraka ( $\rho_L=0,0012 \text{ g/cm}^3$ ).



**Slika 24. Arhimedova vaga  
Mettler Toledo**

**Slika 25. Analitička vaga  
Ohaus AP250D**

Relativna gustoća (R.D.) omjer je Arhimedove gustoće dobivene vaganjem na Arhimedovoj vagi i teorijske gustoće materijala:

$$R.D., \% = \frac{\rho_{\text{Arhimedova}}}{\rho_{\text{teorijska}}} \cdot 100 \quad (4)$$

Teorijska gustoća aluminijske oksida je  $\rho_{\text{teorijska}} = 3,987 \text{ g/cm}^3$ . [4]

Poroznost je izračunata prema slijedećem izrazu:

$$P, \% = (1 - R.D.) \cdot 100 \quad (5)$$

Nakon poroznosti preostaje samo odrediti skupljanje za koje je bilo potrebno izmjeriti dimenzije uzoraka prije i poslije sinteriranja. Izraženo je u postocima pomoću slijedećeg izraza:

$$S, \% = \frac{d_s}{d - d_s} \cdot 100 \quad (6)$$

gdje je:

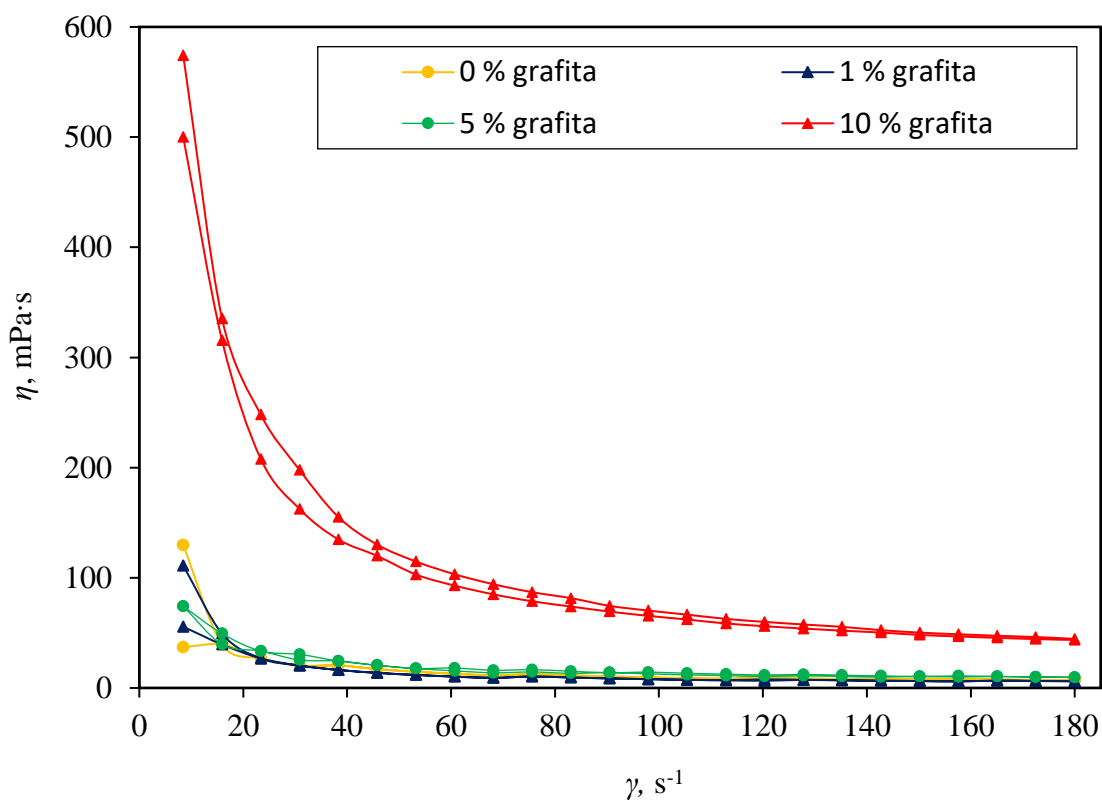
$S$	%	skupljanje,
$d$	mm	duljina sinteriranog uzorka,
$d_s$	mm	duljina sirovca.



## 8. REZULTATI MJERENJA

### 8.1. Rezultati reoloških mjerenja

Rezultati dobiveni reološkim mjerenjima iz poglavlja 7.2. korišteni su za izradu reoloških krivulja svakog uzorka bez otpadnog grafita i sa različitim udjelima otpadnog grafita. Krivulje su nacrtane prema odnosu prividne viskoznosti  $\eta$  (mPa·s) o brzini smicanja  $\gamma$  ( $s^{-1}$ ). Prikazane krivulje (Slika 26.) koriste se za predviđanje interakcije između čestica u suspenziji.



Slika 26. Krivulje tečenja 60 %-tnih suspenzija s različitim masenim udjelom otpadnoga grafita (0, 1, 5 i 10 %): ovisnost prividne viskoznosti ( $\eta$ , mPa·s) o brzini smicanja ( $\gamma$ ,  $s^{-1}$ )

Iz krivulja je vidljivo da kod svih suspenzija, neovisno o postotku otpadnog grafita, sa porastom brzine smicanja dolazi do pada prividne viskoznosti što je karakteristično za ponašanje tzv. nenewtonovskih fluida.

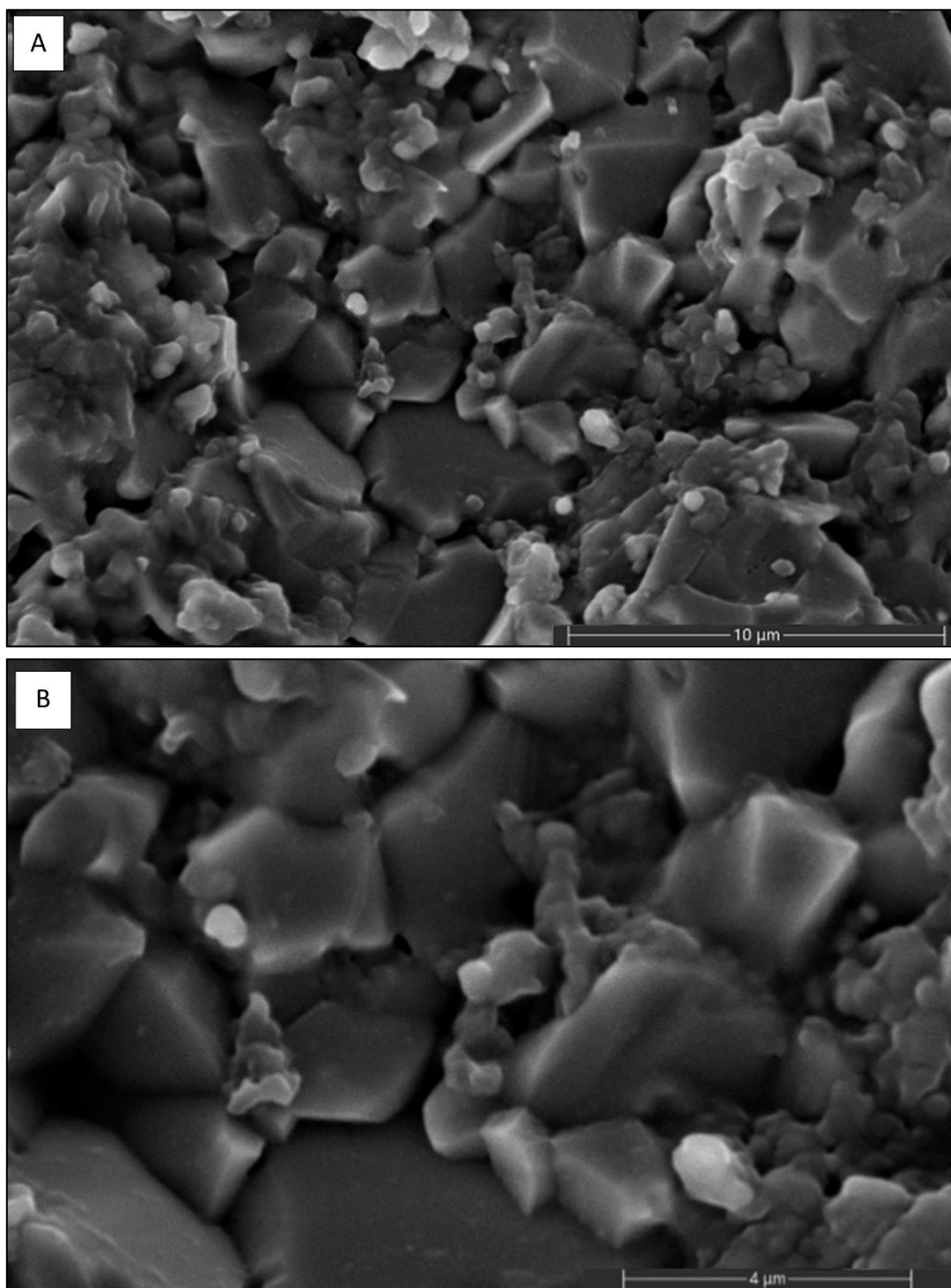
Kako bi se prikazalo ponašanje suspenzije povećanjem otpadnog grafita, prikazane su vrijednosti prividne dinamičke viskoznosti suspenzija bez dodatka grafita i sa različitim postotcima otpadnog grafita, za dvije odabrane brzine smicanja (Tablica 4.). Iako dolazi do minimalnog pada brzine smicanja u suspenziji sa 1 % grafita, može se zaključiti da daljnjim dodavanjem grafita dolazi do značajnog povećanja prividne brzine smicanja, pa je tako razlika u brzinama između suspenzija sa 1 % i 10 % grafita i do otprilike osam puta.

**Tablica 4. Vrijednost prividne dinamičke viskoznosti ( $\eta$ , mPa·s) za odabrane brzine smicanja ( $\dot{\gamma}$ , s<sup>-1</sup>) za 60 %-tne Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> suspenzije bez dodatka i s dodatkom otpadnog grafita od 1, 5 i 10 %**

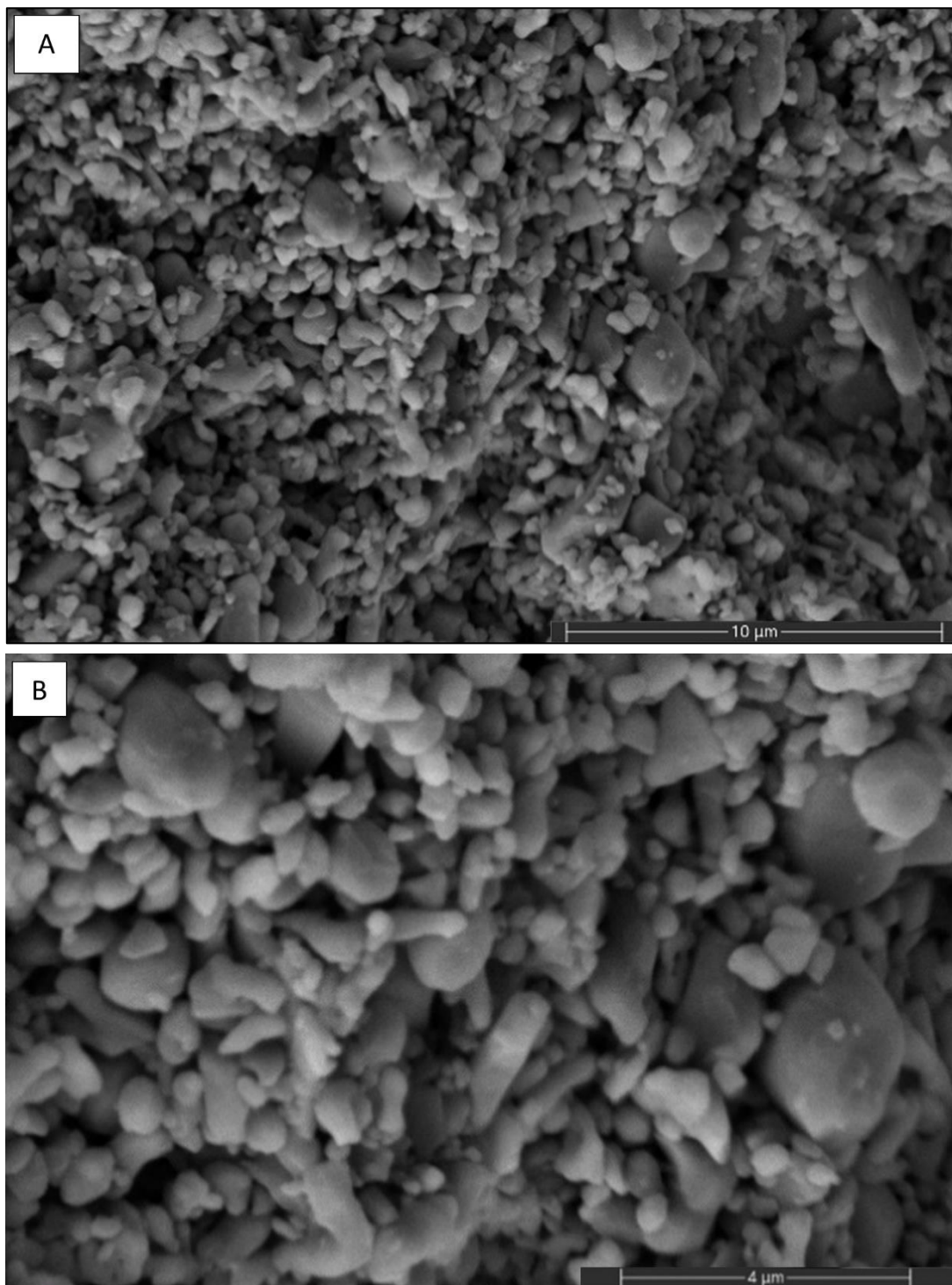
w (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , u smjesi praha), %	w (otpadni grafit, u smjesi praha), %	$\eta$ , mPa·s	
		$\dot{\gamma}$ , 50 s <sup>-1</sup>	$\dot{\gamma}$ , 100 s <sup>-1</sup>
100	0	14,72	8,9
99	1	11,78	7,4
95	5	17,7	14,4
90	10	114,8	66,5

## 8.2. Analiza mikrostrukture

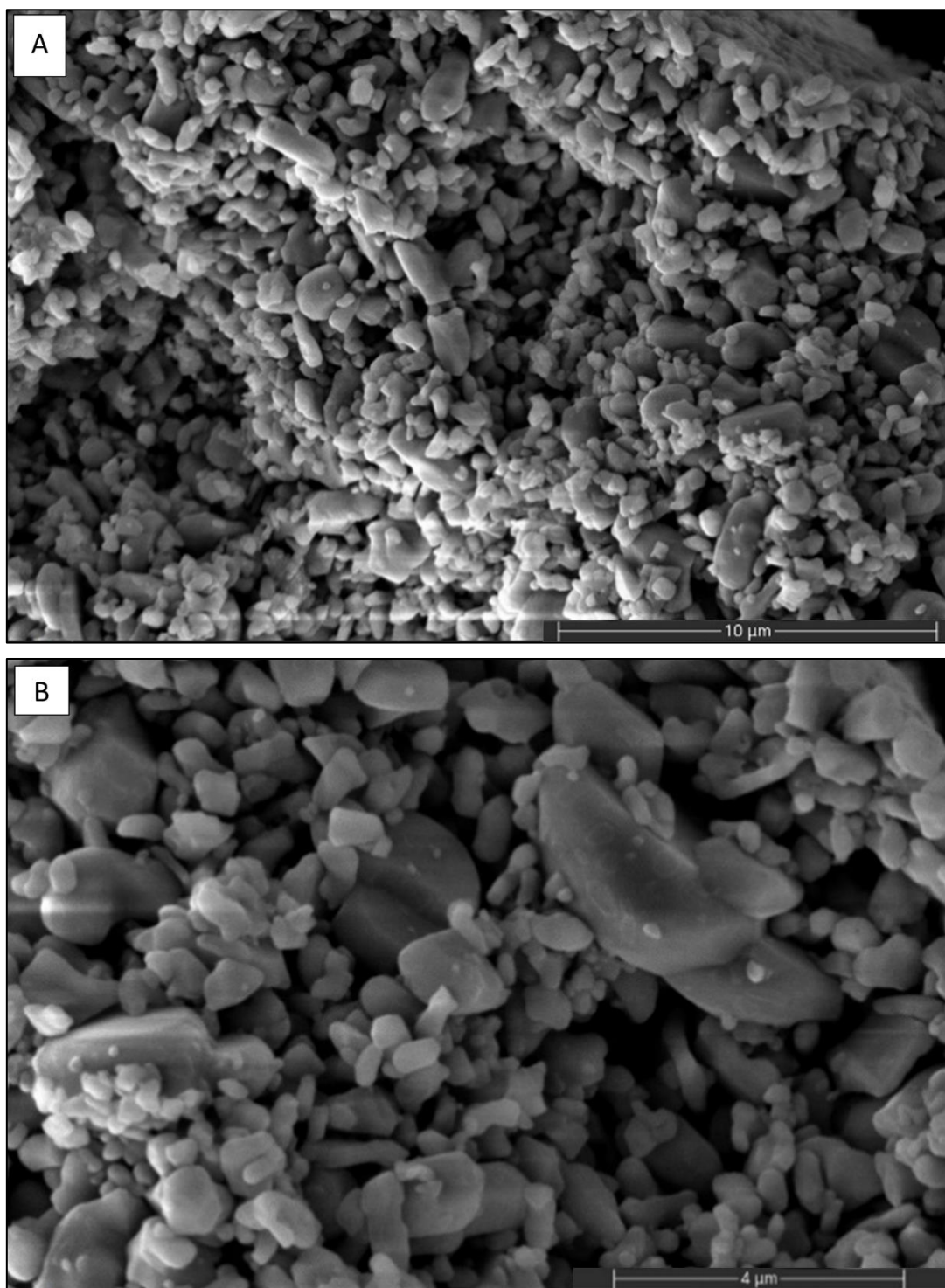
Za analizu mikrostrukture potrebno je snimiti mikrostrukturu uzoraka nakon što su sinterirani u mikrovalnoj peći, za što je korišten pretražni elektronski mikroskop (SEM). Snimljene su površine uzoraka Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> keramike s dodatkom 0, 1, 5 i 10 % otpadnog grafita. Za svaku površine snimljene su dvije snimke, jedna s 5000 × povećanjem i jedna s 10000 × povećanjem. Snimke svake površine s oba povećanja prikazane su na slikama 27. – 30.



**Slika 27.** SEM snimke prijelomne površine uzorka Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> keramike s dodatkom 0 % grafita sinteriranog u hibridnoj mikrovalnoj peći pri različitom povećanju: (A) 5000× i (B) 10000×

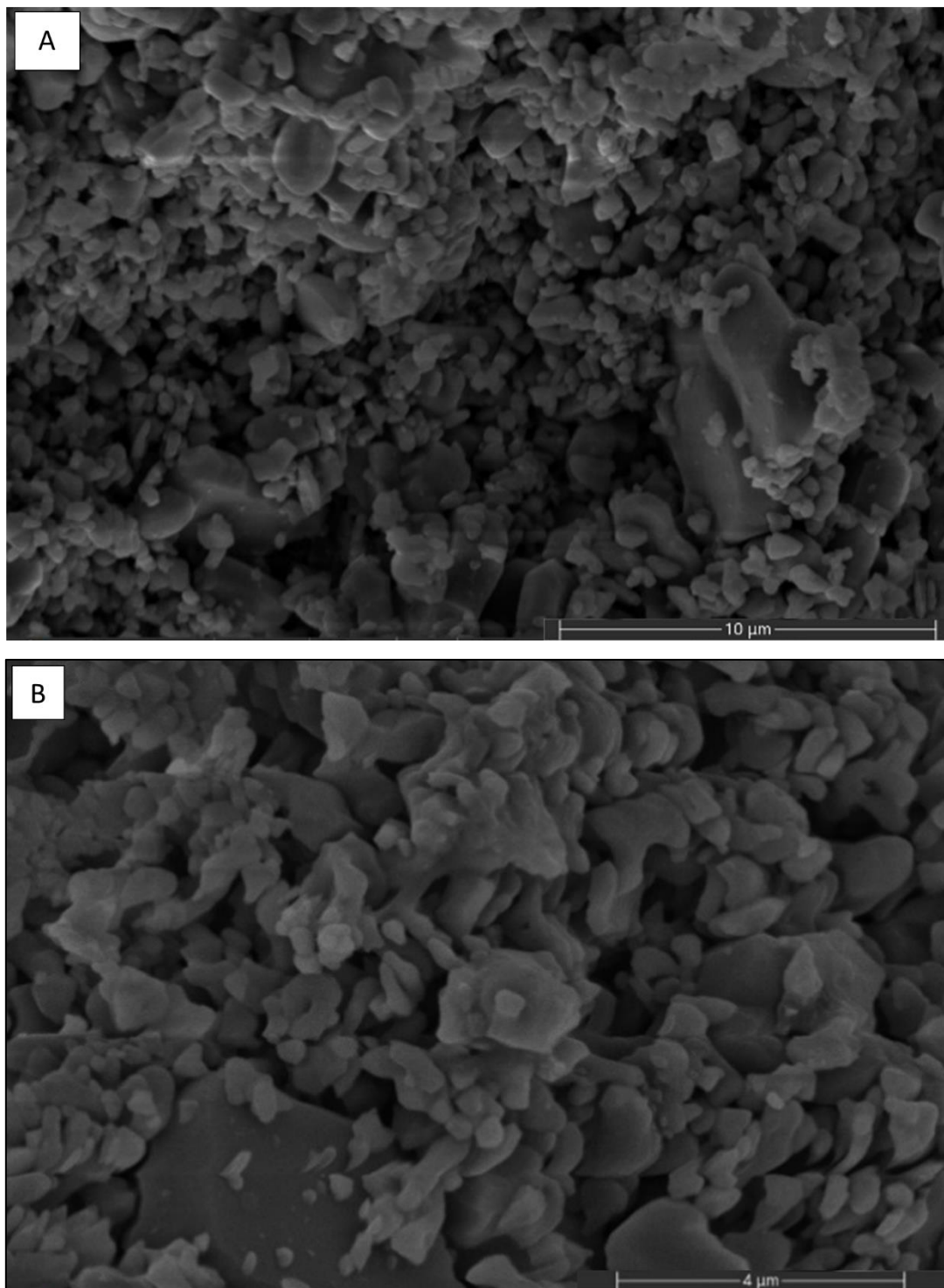


**Slika 28.** SEM snimke prijelomne površine uzorka Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> keramike s dodatkom 1 % grafita sinteriranog u hibridnoj mikrovalnoj peći pri različitom povećanju: (A) 5000 × i (B) 10000 ×



**Slika 29.** SEM snimke prijelomne površine uzorka Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> keramike s dodatkom 5 % grafita sinteriranog u hibridnoj mikrovalnoj peći pri različitom povećanju: (A) 5000 × i (B) 10000 ×





**Slika 30.** SEM snimke prijelomne površine uzorka Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> keramike s dodatkom 10 % grafita sinteriranog u hibridnoj mikrovalnoj peći pri različitom povećanju: (A) 5000 × i (B) 10000 ×

Pregledom snimaka možemo zaključiti da se poroznost  $\text{Al}_2\text{O}_3$  keramike povećava sa povećanjem udjela otpadnog grafita. Uz to se javlja i smanjenje veličine zrna. Obe pojave karakteristične su za metodu žrtvene faze kod proizvodnje porozne keramike što otpadni grafit čini materijalom pogodnim za upotrebu prilikom proizvodnje porozne keramike metodom žrtvene faze.

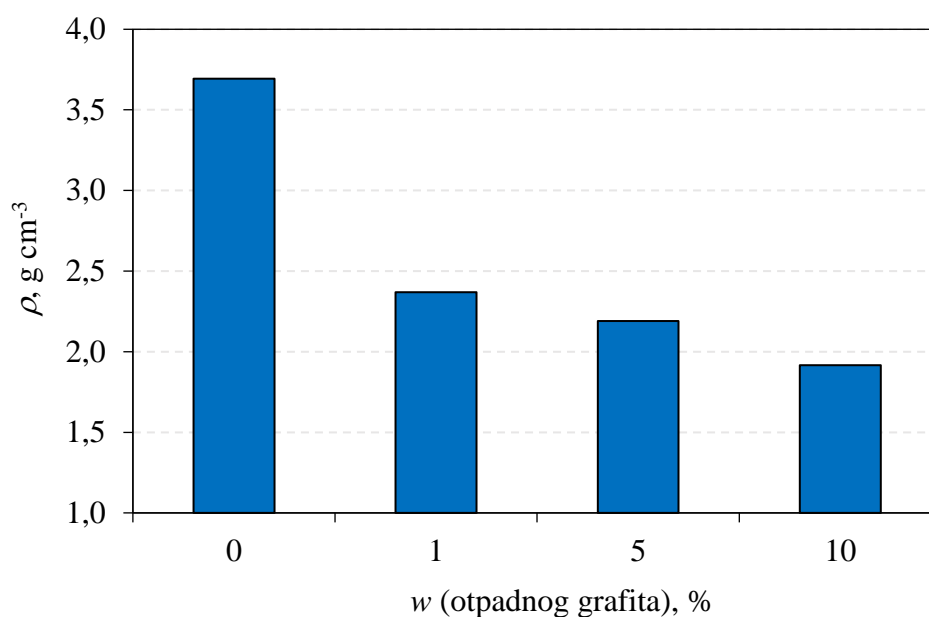
### 8.3. Analiza promjene gustoće, poroznosti i skupljanja sinteriranih uzoraka

Rezultati dobiveni gustoće, relativne gustoće, poroznosti i skupljanja sinteriranih uzoraka  $\text{Al}_2\text{O}_3$  keramike s dodatkom 0, 1, 5 i 10 % otpadnog grafita prikazani su u tablici 5. Tablica prikazuje rezultate srednjih vrijednosti uz standardnu devijaciju. Važno je napomenuti da su rezultati za gustoću uzorka sa 0 % grafita izmjereni na Arhimedovom metodom, dok su ostali uzorci izračunati preko omjera mase i volumena pomoću izraza (1) i (2).

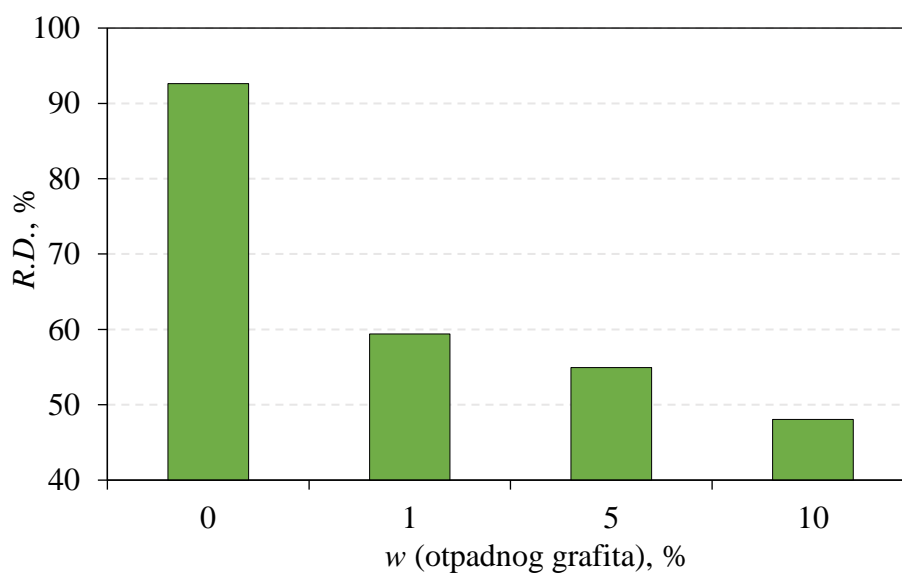
**Tablica 5. Rezultati gustoće, relativne gustoće, poroznosti i skupljanja uzoraka  $\text{Al}_2\text{O}_3$  keramike s dodatkom 0, 1, 5 i 10 % otpadnog grafita**

maseni udio otpadnog grafita $w$ , %	$\rho$ , $\text{g/cm}^3$	$R.D.$ , %	$P$ , %	$S$ , %
0	$3,693 \pm 0,025$	$92,63 \pm 0,64$	$7,37 \pm 0,64$	$11,32 \pm 0,3$
1	$2,368 \pm 0,031$	$59,39 \pm 0,97$	$40,61 \pm 0,97$	$2,42 \pm 0,42$
5	$2,190 \pm 0,019$	$54,92 \pm 0,03$	$45,08 \pm 0,03$	$1,57 \pm 0,68$
10	$1,916 \pm 0,037$	$48,05 \pm 1,17$	$51,94 \pm 1,17$	$2,36 \pm 0,13$

Iz tablice je jasno vidljivo da vrijednosti gustoće i relativne gustoće značajno padaju što je veći maseni udio grafita (Slika 31. i Slika 32.). Vidljivo je da povećanjem udjela grafita poroznost raste što se moglo očekivati jer je grafit dodan kako bi izgorio i time stvorio pore u uzorku (Slika 33.). Skupljanje se dodatkom grafita smanjuje s povećanjem udjela grafita do 5 % (Slika 34). Značajna promjena se događa u masi uzoraka jer dolazi do izgaranja grafita, što znači da uzorak bez dodataka grafita ima zanemarivu promjenu mase, dok najveću promjenu ima uzorak sa 10 % grafita u mikrostrukturi (Slika 35.).

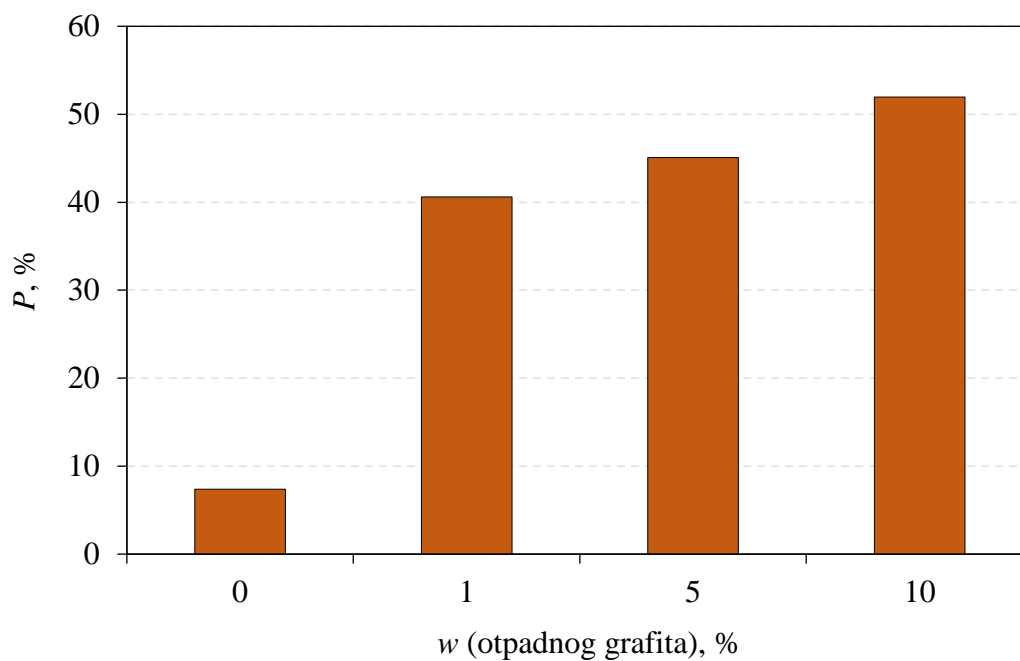


**Slika 31. Promjena gustoće uzorka  $\text{Al}_2\text{O}_3$  keramike nakon mikrovalnog sinteriranja u ovisnosti o različitim masenim udjelima otpadnog grafita**

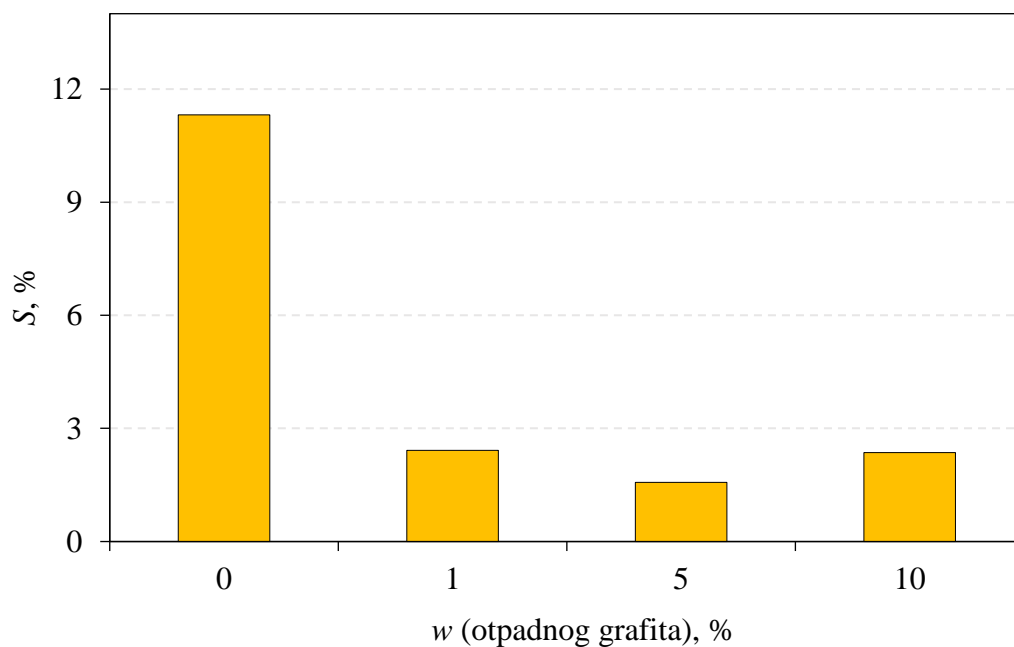


**Slika 32. Promjena relativne gustoće uzorka  $\text{Al}_2\text{O}_3$  keramike nakon mikrovalnog sinteriranja u ovisnosti o različitim masenim udjelima otpadnog grafita**





**Slika 33. Promjena poroznosti uzorka  $\text{Al}_2\text{O}_3$  keramike nakon mikrovalnog sinteriranja u ovisnosti o različitim masenim udjelima otpadnog grafita**

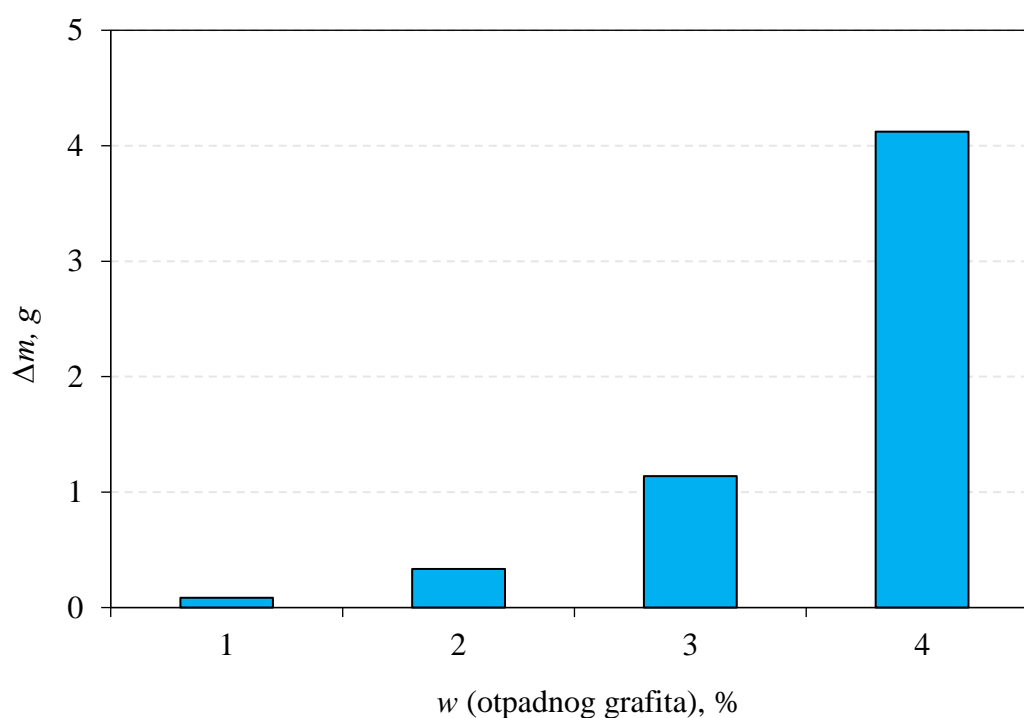


**Slika 34. Skupljanje uzorka  $\text{Al}_2\text{O}_3$  keramike nakon mikrovalnog sinteriranja u ovisnosti o različitim masenim udjelima otpadnog grafita**

U tablici 6. prikazane su mase uzoraka mjerene prije i nakon mikrovalnog sinteriranja. Promjena odnosno gubitak mase prikazan je na Slika 35.

**Tablica 6. Mase uzoraka  $\text{Al}_2\text{O}_3$  keramike prije i nakon mikrovalnog sinteriranja u ovisnosti o različitim masenim udjelima otpadnog grafita**

$w$ (otpadnog grafita), %	$m_1$ , g	$m_2$ , g
0	13,704	13,619
1	24,784	24,451
5	24,418	23,279
10	22,800	18,677



**Slika 35. Gubitak mase uzorka  $\text{Al}_2\text{O}_3$  keramike nakon mikrovalnog sinteriranja u ovisnosti o različitim masenim udjelima otpadnog grafita**

## 9. ZAKLJUČAK

U ovom radu pripravljene su 60 %-tne  $\text{Al}_2\text{O}_3$  suspenzije s dodatkom 0, 1, 5 i 10 % otpadnog grafita, kojima su analizirana reološka svojstva. Nakon homogenizacije i snimanja krivulja tečenja, oblikovani su sirovci lijevanjem suspenzije u gipsane kalupe. Dobiveni sirovci sinterirani su u hibridnoj mikrovalnoj peći pri 1600 °C, čime je formiran konačan keramički proizvod. Sinteriranim uzorcima je analizirana mikrostruktura, te im je određena gustoća, relativna gustoća, poroznost, skupljanje i gubitak mase.

Iz dobivenih rezultata može se zaključiti:

- Sve suspenzije pokazuju pad prividne viskoznosti povećanjem brzine smicanja, što znači da suspenzije pripadaju skupini nenevtonovskih fluida, odnosno suspenzije pokazuju pseudoplastično ponašanje.
- Povećanjem udjela otpadnog grafita smanjuje se gustoća i relativna gustoća  $\text{Al}_2\text{O}_3$  keramike sinteriranih uzoraka.
- Poroznost uzoraka  $\text{Al}_2\text{O}_3$  keramike značajno je porasla povećanjem udjela otpadnog grafita te se pretpostavlja kako te pore nastaju sagorijevanjem grafita tijekom sinteriranja.
- Skupljanje uzoraka  $\text{Al}_2\text{O}_3$  keramike se smanjilo povećanjem udjela otpadnog grafita.
- Gubitak mase uzoraka tijekom sinteriranja raste s porastom udjela otpadnog grafita.

## LITERATURA

- [1] W. R. Matizamhuka, Advanced Ceramics - the New Frontier in Modern-Day Technology: Part I., Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy, vol. 118, no. 7, 2018.
- [2] M. N. Rahaman, Ceramic Processing and Sintering. CRC Press, 2017.
- [3] T.A. Otitoju, P.U. Okoye, G.Chen, Y.Li, M.O. Okoye, S.Li, Advanced Ceramic Components: Materials, Fabrication, and Applications, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, vol. 85, 2020.
- [4] T. Filetin, I. Kramer, Tehnička keramika – Priručnik za primjenu - prijevod djela Brevier Technische Keramik. Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu, 2005.
- [5] M. Majić Renjo, Poboljšanje svojstava aluminij oksidne keramike dodatkom nanočestica cirkonijeva oksida (doktorska disertacija), Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2016.
- [6] J. Macan, Imenje i nazivlje u kemiji i kemijskom inženjerstvu: hajka na  $\chi$ , Kemija u industriji : Časopis kemičara i kemijskih inženjera Hrvatske, vol. 62, no. 11-12, 2013.
- [7] M. Jeršek, G. Jovanovski, B.Boev, P. Makreski, Intriguing Minerals: Corundum in the World of Rubies and Sapphires with Special Attention to Macedonian Rubies, ChemTexts, vol. 7, no. 3, 2021.
- [8] R. Riedel, I. Chen, Ceramics Science and Technology, Vol. 2: Properties, Weinheim: Wiley-WCH, 2010.
- [9] I. Sever, I. Žmak, L. Ćurković, Z. Švigelj, Stabilization of Highly Concentrated Alumina Suspensions by Different Dispersants, Transactions of FAMENA, 42 (2018.) 61-70.
- [10] R.K. Lenka, P.K. Patro, T. Mahata, Shape Forming and Sintering of Ceramics, Indian Institute of Metals Series. Springer, Singapore, 2022.
- [11] L. Ćurković, Z. Švigelj, K. Grilec, G. Baršić, V. Mandić, I. Žmak, I. Gabelica, Comparison of Erosion Rate of Slip Cast Monolithic and Composite Ceramics, Engineering power: bulletin of the Croatian Academy of Engineering, 16 (2021) 16-24.

- [12] D. Landek, L. Ćurković, I. Gabelica, I. Žmak, Z. Švigelj, Application of Simplex Lattice Mixture Design for Optimization of Rheological Properties of Alumina Suspensions for Slip Casting, *Engineering power: bulletin of the Croatian Academy of Engineering*, 16 (2021) 1-7.
- [13] Basheer, M. *Recent Advances in Porous Ceramics*. IntechOpen, 2018.
- [14] M. Vukšić, Razvoj monolitne aluminijeve oksidne keramike uz dodatak otpadnoga keramičkoga praha (doktorska disertacija), Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2022.
- [15] Construction and Principle of Operation DPF - DPF Cleaning Machines – Otomatic, <https://otomatic.eu/construction-and-principle-of-operation-dpf/>, pristupljeno 20.5.2023.
- [16] J. Alzukaimi, J. Rafi, The Preparation and Characterization of Porous Alumina Ceramics Using an Eco-Friendly Pore-Forming Agent, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, vol. 16, 2018.
- [17] F. Li, X. Huang G. Zhang, Preparation of Ultra-High Temperature Ceramics-Based Materials by Sol-Gel Routes, *Recent Applications in Sol-Gel Synthesis*, 2017.
- [18] Y. Mahajan., R. Johnson, *Handbook of Advanced Ceramics and Composites*. Springer, 2020.
- [19] Y. Chen, S. Zhang, E. Li, M-Zou, Investigation of Low-Temperature Sintering Mechanism on BaO-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> Dielectric Ceramics with Li<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> and BaO-ZnO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Glasses, *Physica Status Solidi*, vol. 215, no. 13, 2018.
- [20] M.N. Rahaman, *Sintering of ceramics*, CRC Press, Boca Ranton, 2007.
- [21] I. Ropuš, L. Ćurković, V. Mandić, M. Kerolli Mustafa, I. Gabelica, Conventional and non-conventional sintering techniques of high purity alumina ceramics, *Technical Gazette*, 28 (5) (2021)
- [22] U. Sutharsini, M. Thanishaichelvan, S. Ramesh, *Two-Step Sintering of Ceramics, Sintering of Functional Materials*, 2017.
- [23] N. J. Loh, L. Simão, C. A. Faller, A. De Noni Jr, O.R.K. Montedo, A Review of Two-Step Sintering for Ceramics. *Ceramics International*, vol. 42, no. 11, 2016.
- [24] P. Cavaliere, *Spark Plasma Sintering of Materials*, Springer, Switzerland, 2019.
- [25] M. Vukšić, I. Žmak, L. Ćurković, A. Kocjan, Spark plasma sintering of dense alumina ceramics from industrial waste scraps, *Open Ceramics*, 5, 2021.

- [26] O. Guillon, J. Gonzalez-Julian, B.Dargatz, T. Kessel, Field-Assisted Sintering Technology/Spark Plasma Sintering: Mechanisms, Materials, and Technology Developments, *Advanced Engineering Materials*, vol. 16, 2014.
- [27] V. G. Karayannis, *Microwave Sintering of Ceramic Materials*, *Materials Science and Engineering*, vol. 161, 2016.
- [28] A. Sharma, D. B. Karunakar, Influence of MgO Addition on Mechanical and Ablation Characteristics of ZrB<sub>2</sub>-SiC Composites Developed through Microwave Sintering., *Journal of Materials Science*, vol. 56, 2021.
- [29] L. Ćurković, R. Veseli, I. Gabelica, I. Žmak, I. Ropuš, M. Vukšić, A Review of Microwave-Assisted Sintering Technique, *Transactions of FAMENA*, 45(1), 2021.
- [30] M. Oghbaei, O. Mirzaee, Microwave versus Conventional Sintering: A Review of Fundamentals, Advantages and Applications, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 494, no. 1-2, 2020.
- [31] R. Vasudevan, T. Karthik, D. Selvakumar, S. Ganesan, R. Jayavel, Effect of Microwave Sintering on the Structural, Optical and Electrical Properties of BaTiO<sub>3</sub> Nanoparticles., *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 25, no. 1, 2013.

## **PRILOZI**

- I. CD-R disc
- II. Tehnička dokumentacija